ÜBER

DIE EINWIRKUNG VON FERRINITRAT

AUF

JODKALIUM UND JODWASSERSTOFF.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER HOHEN

NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARL-UNIVERSITÄT TÜBINGEN

VORGELEGT VON

DUSCHAN J. STANOJEWITSCH
KGL. SERB. INGENIEUR-PREMIERLIEUTENANT
NEGOTIN, SERBIEN.

TÜBINGEN, 1896.
DRUCK VON HEINRICH LAUPP JR.

ÜBER

DIE EINWIRKUNG VON FERRINITRAT

AUF

JODKALIUM UND JODWASSERSTOFF.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

EINER HOHEN

NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER

EBERHARD-KARL-UNIVERSITÄT TÜBINGEN

VORGELEGT VON

DUSCHAN J. STANOJEWITSCH
KGL. SERB. INGENIEUR-PREMIERLIEUTENANT
NEGOTIN, SERBIEN.

TÜBINGEN, 1896.
DRUCK VON HEINRICH LAUPP JR.

Von der Fakultät angenommen den 28. Februar 1896.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn *Professor Dr. Karl Seubert* im chemischen Hauptlaboratorium der Universität Tübingen ausgeführt. Ich nehme mit Freuden Gelegenheit, Herrn Professor Seubert für die vielseitige Unterstützung, die er mir im Laufe dieser Untersuchungen angedeihen liess, meinen besten Dank auszusprechen.

Nach dem Weggang des Herrn Professor Dr. Seubert nach Hannover wurden noch einige ergänzende Versuche unter Leitung des Herrn *Professor Dr. Freiherr von Pechmann* ausgeführt. Es sei mir gestattet, auch diesem Herrn meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0133

Ueber die Einwirkung von Ferrinitrat auf Jodkalium und Jodwasserstoff.

Einleitung.

Die Einwirkung von Ferrisalzen auf Jodide ist von Karl Seubert zum Gegenstande ausgedehnter Untersuchungen gemacht worden. Nachdem zunächst in Gemeinschaft mit A. Dorrer [1]) der Verlauf der Reaktion zwischen Ferrichlorid einerseits und Kaliumjodid, sowie Jodwasserstoff andererseits in seiner Abhängigkeit von Zeit und Masse der einwirkenden Stoffe verfolgt und der wahrscheinliche Verlauf des als umkehrbar erkannten Prozesses festgestellt war, wurde mit R. Rohrer [2]) der Gang der Einwirkung bei Verwendung von Ferrisulfat und Ferriacetat an Stelle des Eisenchlorids und mit K. Gaab [3]) die Einwirkung von Eisenchlorid auf verschiedene Metalljodide untersucht. Während sich aus letzterer Arbeit ergab, dass die Natur des als Jodid vorhandenen Metalles auf den Verlauf der Umsetzung, bezw. die Menge des in Freiheit gesetzten Jodes keinen erheblichen Einfluss ausübt, hatten die Untersuchungen von Rohrer gezeigt, dass die im Ferrisalz vorhandene Säure für den Gang des Prozesses und den Grad der Umsetzung von grosser Bedeutung ist. So geben z. B. bei einem Verhältnis von je 1 Mol. Jodwasserstoff auf 1 aeq. Ferrisalz

$FeCl_3 + HJ$	in 18 Stunden	63,2%	Jod
$Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + HJ$	„ 18 „	39,4%	„
$Fe(C_2H_3O_2)_3 + HJ$	„ 18 „	25,3%	„

Erwägt man, dass die Avidität der drei Säuren (bezogen auf

[1]) Inaug.Diss. Tübingen 1893; Zeitschrift f. anorg. Chemie 5, 339 und 411.
[2]) Inaug.Diss. Tübingen 1894; Zeitschrift f. anorg. Chemie 7, 137 und 393.
[3]) Inaug.Diss. Tübingen 1894; Zeitschrift f. anorg. Chemie 9, 212.

Aquivalente und Salpetersäure = 100 gesetzt) ausgedrückt wird durch die Zahlen:

Salzsäure	Av.	=	98
Schwefelsäure	„	=	49
Essigsäure	„	=	1,23,

so erscheint der Schluss naheliegend, dass die Menge des bei der Reaktion

$$\overline{\overline{\overline{Fe}}}\overline{Ac}_3 + \overline{M}J = \overline{\overline{Fe}}\overline{Ac}_2 + \overline{M}\overline{Ac} + J$$

im Endzustande wirklich in Freiheit gesetzten Jodes mit der Avidität der im Ferrisalz vorhandenen Säure zunimmt. Ist dies allgemein zutreffend, so war zu erwarten, dass bei Anwendung von Ferrinitrat die Menge des ausgeschiedenen Jodes noch etwas höher sein würde, als die mit Eisenchlorid erhaltene. Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Karl Seubert unternahm ich es, diesen Deductionschluss experimentell auf seine Richtigkeit zu prüfen. Die diesbezüglichen Versuche bilden den Gegenstand nachstehender Arbeit.

Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid.

Es wurden normale Lösungen der beiden Stoffe dargestellt nach der Gleichung:

$$Fe(NO_3)_3 + KJ = Fe(NO_3)_2 + KNO_3 + J$$

Zum titrieren wurde $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfat und zum zurücktitrieren $^1/_{100}$ n-Jodlösung verwendet.

$^1/_{10}$ Normal-Eisennitratlösung.

Zur Bereitung von $^1/_{10}$ Normal-Eisennitratlösung wurde festes $Fe(NO_3)_3$ (von Kahlbaum in Berlin) verwendet. Eine Prüfung des Präparates auf Ferrosalz ergab die Abwesenheit von solchen.

Zur Bereitung von $^1/_{10}$ n-Eisennitratlösung wären nach der Formel $Fe(NO_3)_3 + 6\ H_2O$ 34,93 g festes Eisennitrat in 1000 ccm aufzulösen; in der That waren aber etwa 45 g des Salzes erforderlich, da dasselbe erheblich wehr Wasser enthielt. Die Lösung wurde zuerst auf $^1/_5$ normal gestellt und sodann auf $^1/_{10}$ normal verdünnt.

Der Gehalt der Lösung an Eisen wurde auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt und zwar:

1. Durch Fällen mit Ammoniak als Oxydhydrat und nachheriges Glühen als Oxyd.
2. Durch direktes Verdampfen und Glühen im gewogenen Platintiegel als Oxyd.

In 20 ccm der $^1/_{10}$ normal-Lösung wurden gefunden:

I. 0,11368 g Eisen
II. 0,11355 „ „
III. 0,11355 „ „

In je 10 ccm der Lösung waren also 0,05677 g
statt der verlangten 0,05588 „
mithin zuviel 0,00089 „

Da von der Lösung 4000 ccm vorhanden waren, so wurden nach der Gleichung

$$0{,}05588 : 0{,}056775 = 4000 : \times$$

diese 4000 ccm der Lösung durch Verdünnen auf 4064 ccm auf $^1/_{10}$ normal gebracht. Zur Vergleichung wurden auch Massanalytische Bestimmungen vorgenommen, indem 10 ccm von der Lösung mit 80 ccm Wasser, 10 ccm Salpetersäure und 3 gramm Jodkalium versetzt, und nach 2stündigem Stehen mit $^1/_{10}$ normal Natriumthiosulfat titriert wurden.

I 10 ccm $Fe(NO_3)_3$ verbrauchten 10,21 ccm $^1/_{10}$ $Na_2S_2O_3$
II 10 „ „ „ „ 10,21 ccm „ „ „ „

Die Gewichtsanalyse wurde vorgezogen und nach dieser die Lösung auf $^1/_{10}$ normal gestellt, da, wie wir später sehen werden, die Anwesenheit von Salpetersäure den regelmässigen Verlauf der Reaktion insofern beeinflusst, als auch ohne Zusatz von Eisennitrat eine Lösung von Jodkalium mit Salpetersäure eine Ausscheidung von freiem Jod liefert.

Es empfiehlt sich, die mit Wasser verdünnte Lösung vor dem Gebrauche einige Tage stehen zu lassen, da andernfalls die Resultate unsicher ausfallen.

$^1/_{10}$ Normal-Kaliumjodidlösung.

Dieselbe wurde bereitet durch Auflösen von 16,557 g getrocknetem und reinem Kaliumjodid auf 1000 ccm.

Zur Kontrolle wurden 20 ccm von der Lösung abgemessen, mit Silbernitrat gefällt und das Silberjodid bestimmt. 20 ccm von der Lösung lieferten 0,4674 g Silberjodid;

dies entspricht in 20 ccm Kaliumjodidlösung = 0,2528 g Jod
statt der verlangten 0,2530 „ „
Diff. = 0,0002 g

Die Lösung konnte also als richtig angenommen werden.

$^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung.

Die zur Titration des freigewordenen Jodes verwendete $^1/_{10}$ n-Lösung wurde durch Auflösen von 24,762 g reinem aus Alkohol doppelt umkrystallisiertem Natriumthiosulfat auf 1000 ccm dargestellt.

Zur Kontrolle wurden 0,2856 g sublimiertes trockenes Jod in Jodkaliumlösung gelöst und mit der betreffenden Natriumthiosulfatlösung titriert.

Auf 0,2856 g Jod wurden verbraucht 22,55 ccm
statt der berechneten 22,56 „
Diff. = 0,01 ccm

Die Lösung konnte somit als richtig gelten.

$^1/_{100}$ Normal-Jodlösung.

Zum Zurücktitrieren des Ueberschusses an Natriumthiosulfatlösung wurde $^1/_{100}$ n-Jodlösung verwendet, die so eingestellt war, dass 100 ccm der Jodlösung 10 ccm $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung entsprachen. Sie enthielt also 1,2654 g Jod im Liter.

Stärkelösung.

Die als Indikator dienende Stärkelösung wurde dargestellt durch Anreiben von 2 g Weizenstärke mit 100 ccm kaltem Wasser und Eingiessen derselben in 900 ccm kochendes Wasser, worauf noch 10 bis 15 Minuten zum Sieden erhitzt wurde. Die trübe Flüssigkeit wurde noch heiss durch ein Faltenfilter filtriert.

Die Lösung wurde nur in vollständig klarem Zustand verwendet und öfters frisch bereitet.

Die Ausführung der Versuche.

Ebenso wie bei den Versuchen von Seubert und Dorrer[1]) wurden hier die in Wechselwirkung tretenden Massen beider Stoffe in folgender Weise zusammengebracht:

Zunächst wurde das für den betr. Versuch erforderliche Wasser in mit Glasstöpsel versehene Flaschen von etwa 120—130 ccm Inhalt abgemessen, dann das erforderliche Volum des in grösserer Menge zur Einwirkung kommenden Stoffes zugefügt und schliesslich unter Umschwenken die Lösung des zweiten Salzes eingetragen.

Um bei sämtlichen Versuchsreihen möglichst gleiche Verhältnisse zu erzielen, wurden die so beschickten Flaschen in eine Wanne mit kontinuierlich durchfliessendem Wasser eingesetzt.

Zur Bestimmung des bei der Reaktion freigewordenen Jodes wurde $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung zu der mit Stärkelösung versetzten Flüssigkeit bis zur Entfärbung zugegeben und die überschüssige $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung mit $^1/_{100}$ n-Jodlösung zurücktitriert.

Für sämtliche Abmessungen wurden nur zuverlässige Bürretten gebraucht und die Ablesung mittelst einer Lupe bewerkstelligt.

Einzelne Versuche wurden doppelt und mehrfach ausgeführt, und die übereinstimmenden Werte als die richtigen angenommen.

---

[1]) Zeitschrift für anorg. Chem. 5, 339.

Die Jodbestimmung durch direktes Titrieren mit Natriumthiosulfat konnte hier ähnlich wie dies Seubert und Dorrer für die Einwirkung von Eisenchlorid auf Kaliumjodid angeben, nur in folgenden Fällen zur Anwendung kommen, nämlich:

a) Wenn Kaliumjodid und Eisennitrat in gleicher Menge aufeinander wirkten.

b) Bei einem Ueberschuss von Kaliumjodid.

Das direkte Titrieren mit Natriumthiosulfat war dagegen nicht anwendbar:

1. Bei einem Ueberschuss von Eisennitrat auf Kaliumjodid, da das dabei sich bildende Natriumjodid nach der Gleichung: $2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = 2\,NaJ + Na_2S_4O_6$ mit dem überschüssigen Eisennitrat während des Titrierens weiter in Reaktion tritt und die Werte dadurch zu hoch ausfallen.

Ausserdem scheidet sich bei Ueberschuss von Eisennitrat ein Teil des freigewordenen Jodes in krystallinischer Form aus, welches sich mit Natriumthiosulfat sehr langsam umsetzt.

2. Bei zu starker Konzentration, da während der Titration die Einwirkung weiter geht und die Resultate zu hoch ausfallen.

Auch bei zu starker Konzentration scheidet sich Jod in krystallinischer Form aus, wie bei einem Ueberschuss von Eisennitrat.

In allen diesen Fällen wurde eine indirekte Methode gewählt, indem zunächst das freie Jod der Flüssigkeit durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff entzogen und dann in dieser Lösung wie gewöhnlich mit Natriumthiosulfat und Zurücktitrieren mit $^1/_{100}$ n-Jodlösung bestimmt wurde.

Das Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff geschah in folgender Weise:

Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde aus der Stöpselflasche in einen Scheidetrichter von etwa anderthalbfach grösserem Rauminhalt eingegossen, die Stöpselflasche mit ungefähr einem Drittel des Volums der zu untersuchenden Flüssigkeit an Schwefelkohlenstoff nachgespült, derselbe in den Scheidetrichter gegeben und tüchtig geschüttelt.

Den jodhaltigen Schwefelkohlenstoff liess man nach dem Absitzen in eine entsprechend geräumige Stöpselflasche abfliessen. Dieselbe Manipulation wurde 2—3mal wiederholt, bis der Schwefelkohlenstoff nicht mehr gefärbt wurde.

Bei sehr kurzer Dauer der Versuche, bei welcher der Verlauf der

Reaktion ein sehr rascher ist, mussten grosse Mengen Schwefelkohlenstoff verwendet werden, um die Ausschüttelung in möglichst kurzer Zeit zu bewerkstelligen. Der abgelassenen gesamten Menge des jodhaltigen Schwefelkohlenstoffs wurde Natriumthiosulfatlösung bis zur Entfärbung zugefügt und mittelst $^1/_{100}$ n-Jodlösung zurücktitriert, bis die bekannte Jodfärbung wieder eintrat, oder auf Zusatz von Stärkelösung sich die wässerige Flüssigkeitsschicht schwach blau färbte.

Die Berechnung und Darstellung der Versuchsergebnisse.

Den Versuchen wurde hier ebenso, wie bei den früheren Versuchen von Seubert und seinen Mitarbeitern der Gedanke zu Grunde gelegt, dass die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Jodiden nach der Gleichung

$$\overset{\cdot\cdot\cdot}{Fe}\dot{R}_3 + \dot{M}J = Fe\dot{R}_2 + \dot{M}\dot{R} + J$$

verlaufe, worin $\dot{R}$ ein einwertiges Säureradikal oder die aequivalente Menge eines mehrwertigen, $\dot{M}$ dagegen ein einwertiges Metall oder die aequivalente Menge eines mehrwertigen oder auch ein Atom Wasserstoff bedeutet.

Die Wechselwirkung beider Substanzen wurde nun in der Weise durchgeführt, dass entweder eine Molekel FeR_3 mit einer wachsenden Zahl von Molekeln MJ zusammengebracht wurde, oder umgekehrt auf je eine Molekel MJ eine zunehmende Zahl von Molekeln FeR_3 einwirkte. In beiden Versuchsreihen konnte also höchstens ein Atom Jod in freiem Zustande abgeschieden werden.

Da bei den einzelnen Versuchen die Molekulargewichte der betreffenden Körper in Milligrammen in Anwendung kamen, so konnte nach obiger Gleichung höchstens 1 Atom Jod in Milligrammen oder 0,12654 g frei werden; diese erfordern zur Bindung ein Molekulargewicht in Milligrammen von Natriumthiosulfat, enthalten in 10 ccm $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung.

Der besseren Uebersicht wegen wurde die Menge des freigewordenen Jodes, ausgedrückt in Prozenten der theoretisch höchst möglichen Menge von einem Atom, in die Tabellen und Kurven eingetragen; zum Vergleich aber wurden auch die Werte der analogen Versuche mit Eisenchlorid und Ferrisulfat in die Tabellen mit aufgenommen und in die Kurvennetze eingetragen. Da 10 ccm $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung einem Atom freiem Jod oder 100 Prozenten der

höchst möglichen Menge entsprechen, so geschah die Berechnung einfach in der Weise, dass die Zahl der verbrauchten ccm der Natriumthiosulfatlösung mit 10 multipliziert und dann dieser Wert in die Tabelle eingetragen wurde.

Der Einfluss der Zeit und der Masse auf den Verlauf der Reaktion.

Zur Kenntnis des zeitlichen Verlaufes der Reaktion zwischen Eisennitrat und Kaliumjodid, mussten die Versuche bei einer Konzentration ausgeführt werden, bei der der Prozess langsam genug verläuft, um hinreichend genau durch Messung verfolgt werden zu können.

Die Verhältnisse wurden so gewählt, dass die aufeinanderwirkenden Massen

$$x \text{ Mol. } Fe(NO_3)_3 + y \text{ Mol. } KJ,$$

ausgedrückt in Milligrammen in 100 ccm Gesamtvolum zusammengebracht wurden also in $^1/_{100}$ normaler Lösung. Zu diesem Zweck wurden für je 1 Aequivalent $Fe(NO_3)_3$ beziehungsweise KJ, 10 ccm der betreffenden $^1/_{10}$ Normal-Lösung abgemessen und das Ganze durch Zusatz von Wasser auf 100 ccm gebracht.

Sämtliche Messungen, auch die des Wassers, geschahen mittelst genauer Büretten.

Vor allem wurde durch Vorversuche festgestellt, in welcher Zeit die Reaktion ihren Endzustand erreicht hat, und es ergab sich, dass die Reaktion nach 48 Stunden als vollendet angesehen werden konnte.

Zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes wurden höchstens 10 ccm $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung verbraucht, meistens aber war weniger erforderlich; nur in Gegenwart von Salpetersäure wurde etwas mehr verbraucht, was, wie später gezeigt werden soll, auf eine Einwirkung der Salpetersäure auf Kaliumjodid zurückzuführen ist.

Der Einfluss der Zeit auf den Verlauf der Reaktion wurde in verschiedenen Verhältnissen der aufeinander einwirkenden Massen untersucht.

Die zunächst ausgeführten Versuchsreihen stellen die Wirkung fest, welche ein wachsender Ueberschuss von Kaliumjodid auf den zeitlichen Verlauf und den Endzustand der Reaktion ausübt.

In Wechselwirkung wurde gebracht

$$Fe(NO_3)_3 + x\,KJ = Fe(NO_3)_2 + KNO_3 + (x-1)KJ + J$$

wobei x den Wert 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 etc. hatte.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Ergebnisse der einzelnen Versuche.

Zur Ausführung gelangten folgende Versuchsreihen:

Die Wechselwirkung von Kaliumjodid und Eisennitrat in neutraler Lösung.

A. Fortschreiten der Reaktion mit der Zeit.

1. Versuchsreihe mit wechselnden Aequivalenten Kaliumjodid auf ein Aequivalent Eisennitrat bei gleichbleibendem Volum (100 ccm):

Jodbestimmung direkt.

I. 1 $Fe(NO_3)_3$: 1 KJ = 10 ccm $^1/_{10}$ n-$Fe(NO_3)_3$ + 80 ccm H_2O + 10 ccm $^1/_{10}$ n-KJ
II. 1 „ „ : 2 „ = 10 „ „ „ „ + 70 „ „ + 20 „ „ „
III. 1 „ „ : 5 „ = 10 „ „ „ „ + 40 „ „ + 50 „ „ „
IV. 1 „ „ : 10 „ = 10 „ „ „ „ + 40 „ „ + 50 „ $^1/_5$ „

2. Versuchsreihe mit wechselnden Aequivalenten Eisennitrat auf ein Aequivalent Kaliumjodid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm):

I. 1 KJ : 1 $Fe(NO_3)_3$ = 10 ccm $^1/_{10}$ n-KJ + 80 ccm H_2O + 10 ccm $^1/_{10}$ n-$Fe(NO_3)_3$
II. 1 „ : 2 „ „ = 10 „ „ „ + 70 „ „ + 20 „ „ „ „
III. 1 „ : 5 „ „ = 10 „ „ „ + 40 „ „ + 50 „ „ „ „
IV. 1 „ : 10 „ „ = 10 „ „ „ + 40 „ „ + 50 „ $^1/_5$ „ „

B. Endzustände.

I. Versuchsreihe mit steigenden Aequivalenten Kaliumjodid auf ein Aequivalent Eisennitrat bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt:

Ein Aequivalent Eisennitrat auf x Aequivalente Kaliumjodid.

x =

1	KJ	= 10	ccm	1/10	n-KJ	+ 80	ccm	H_2O	+ 10	ccm	1/10	n-$Fe(No_3)_3$
2	„	= 20	„	„	„	+ 70	„	„	+ 10	„	„	„
3	„	= 30	„	„	„	+ 60	„	„	+ 10	„	„	„
4	„	= 40	„	„	„	+ 50	„	„	+ 10	„	„	„
5	„	= 50	„	„	„	+ 40	„	„	+ 10	„	„	„
6	„	= 60	„	„	„	+ 30	„	„	+ 10	„	„	„
7	„	= 70	„	„	„	+ 20	„	„	+ 10	„	„	„
8	„	= 80	„	„	„	+ 10	„	„	+ 10	„	„	„
9	„	= 90	„	„	„	+ —	„	„	+ 10	„	„	„
10	„	= 50	„	1/5	„	+ 40	„	„	+ 10	„	„	„
15	„	= 75	„	„	„	+ 15	„	„	+ 10	„	„	„
19	„	= 38	„	1/2	„	+ 52	„	„	+ 10	„	„	„
20	„	= 40	„	1/2	„	+ 50	„	„	+ 10	„	„	„

II. Versuchsreihen mit steigenden Aequivalenten Eisennitrat auf ein Aequivalent Kaliumjodid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff.

Ein Aequivalent Kaliumjod auf x Aequivalente Eisennitrat.

x =

1	$Fe(NO_3)_3$	= 10	ccm	1/10	n-$Fe(NO_3)_3$	+ 80	ccm	H_2O	+ 10	ccm	1/10	n-KJ
2	„	= 20	„	„	„	+ 70	„	„	+ 10	„	„	„
3	„	= 30	„	„	„	+ 60	„	„	+ 10	„	„	„
4	„	= 40	„	„	„	+ 50	„	„	+ 10	„	„	„
5	„	= 50	„	„	„	+ 40	„	„	+ 10	„	„	„
6	„	= 60	„	„	„	+ 30	„	„	+ 10	„	„	„
7	„	= 70	„	„	„	+ 20	„	„	+ 10	„	„	„
8	„	= 80	„	„	„	+ 10	„	„	+ 10	„	„	„

9	$Fe(NO_3)_3$	= 90 ccm	$^1/_{10}$ n-$Fe(NO_3)_3$	+ — ccm	H_2O	+ 10 ccm	$^1/_{10}$ n-KJ
10	„	= 20 „	„	+ 80 „	„	+ 10 „	„	„
19	„	= 38 „	„	+ 52 „	„	+ 10 „	„	„
20	„	= 40 „	„	+ 50 „	„	+ 10 „	„	„
25	„	= 50 „	„	+ 40 „	„	+ 10 „	„	„

Die Wechselwirkung von Kaliumjodid und Eisennitrat in neutraler Lösung.

A. Fortschreiten der Reaktion mit der Zeit.

1. Versuchsreihen mit wechselnden Aequivalenten Kaliumjodid auf ein Aequivalent Eisennitrat bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und wechselnder Dauer der Einwirkung.

Versuchsreihe 1.

1 $Fe(NO_3)_3$: 1 KJ.

10 ccm $^1/_{10}$ n-KJ + 80 ccm H_2O + 10 ccm $^1/_{10}$ n-$Fe(NO_3)_3$

Jodbestimmung durch direkte Titration.

Temperatur 16—17°

Zeit	ccm $^1/_{10}$ n $Na_2S_2O_3$	Freigewordenes Jod in Proz. der theoret. Menge.	Zunahme an freiem Jod	Stündlicher Zuwachs an freiem Jod.
15 Min.	2,20	22,0	22,0	88,0
30 Min.	2,73	27,3	5,3	21,2
1 Stunde	3,34	33,4	6,1	12,2
2 „	3,94	39,4	6,0	6,0
3 „	4,16	41,6	2,2	2,2
4 „	4,31	43,1	1,5	1,5
5 „	4,46	44,6	1,5	1,5
6 „	4,54	45,4	0,8	0,8
7 „	4,62	46,2	0,8	0,8
8 „	4,71	47,1	0,9	0,9
9 „	4,78	47,8	0,7	0,7
10 „	4,85	48,5	0,7	0,7
11 „	4,91	49,1	0,6	0,6
12 „	4,98	—	0,7	0,7
13 „	—	49,8	—	—
14 „	5,03	50,3	0,5	0,2

Zeit	ccm $^1/_{10}$ n $Na_2S_2O_3$	Freigewordenes Jod in Proz. der theoret. Menge.	Zunahme an freiem Jod.	Stündlicher Zuwachs an freiem Jod
15 Std.	5,08	50,8	0,5	0,2
16 „	5,11	51,1	0,3	0,3
17 „	—	—	—	—
18 „	5,19	51,9	0,8	0,4
19 „	—	—	—	—
20 „	5,26	52,6	0,7	0,3
21 „	5,30	53,0	0,4	0,4
22 „	—	—	—	—
23 „	—	—	—	—
24 „	5,40	54,0	1,0	0,3
25 „	5,42	54,2	0,2	0,2
31 „	5,58	55,8	1,6	0,2
39 „	5,78	57,8	2,0	0,2
48 „	5,95	59,5	1,7	0,2
50 „	5,95	59,5	0,0	0,0
80 „	5,96	59,6	0,1	0,0
113 „	5,98	59,8	0,2	0,0

Die Ausführung geschah stets in folgender Weise: 10 ccm $^1/_{10}$ n Ferrinitratlösung (entsprechend 1 Mol. $Fe(NO_3)_3$ in Milligrammen), sowie die gewünschte Menge Kaliumjodidlösung wurden mittelst Büretten abgemessen und durch Wasserzusatz das Gesamtvolum auf 100 ccm gebracht. Hiebei wurde jedoch die Kaliumjodidlösung erst mit der nötigen Menge Wasser verdünnt und dann die Eisennitratlösung unter Umschwenken zugefügt, um eine Einwirkung der konzentrierten Lösungen aufeinander zu vermeiden. Die Titrierung des ausgeschiedenen Jodes erfolgte hier durchweg direkt d. h. ohne Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff.

Die Ergebnisse der Versuchsreihen I, II, III und IV mit Anwendung von 1 Aequivalent Ferrinitrat auf 1, 2, 5 und 10 Aequivalenten Kaliumjodid, folgen nachstehend tabellarisch zusammengestellt und zwar ausgedrückt in Prozenten der theoretisch höchsten Menge von 1 mgr.-Atom Jod = 0,12654 g.

Zur Erleichterung eines Vergleiches sind die entsprechenden Ergebnisse der Einwirkung von Eisenchlorid —, bezw. Eisensulfatlösung auf Kaliumjodid in neutraler Lösung mit angeführt.

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung von einer Molekel Eisennitrat auf:

Zeit	1 KJ ($FeCl_3$ + 1 KJ)	($Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ + 1 KJ)	2 KJ ($FeCl_3$ + 2 KJ)		($Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ + 2 KJ)
15 M.	22,0	27,9	11,4	51,3	50,4	26,3
30 „	27,3	32,0	14,0	55,8	54,4	35,8
1 St.	33,4	37,6	19,0	60,8	59,8	42,7
2 „	39,4	42,5	24,0	67,0	66,1	44,9
3 „	41,6	45,5	26,6	70,4	69,5	47,0
4 „	43,1	47,7	28,0	72,8	72,5	48,4
5 „	44,6	49,7	29,0	74,5	73,8	50,0
6 „	45,4	51,0	30,0	75,6	75,6	51,3
7 „	46,2	52,3	30,8	76,5	76,3	52,2
8 „	47,1	53,7	31,4	77,6	76,9	53,0
9 „	47,8	—	32,0	78,2	—	55,0
10 „	48,5	—	32,6	79,0	—	56,0
11 „	49,1	—	—	79,3	—	—
12 „	49,8	—	—	79,9	—	—
13 „	—	—	—	80,2	—	—
14 „	50,3	—	—	80,9	—	—
15 „	50,8	56,5	35,0	81,1	—	61,4
16 „	51,1	56,9	—	81,2	82,3	—
17 „	—	57,0	—	81,3	83,2	—
18 „	51,9	57,5	36,4	81,5	83,3	62,1
19 „	—	57,8	—	81,7	—	—
20 „	52,6	—	—	81,8	—	—
21 „	53,0	—	—	81,9	—	—
22 „	—	—	—	82,0	—	—
23 „	—	—	—	82,1	—	—
24 „	54,0	58,9	38,6	82,2	—	64,5
25 „	54,2	—	—	—	—	—
31 „	55,8	—	—	—	—	—
36 „	—	—	—	82,8	—	—
39 „	57,8	—	—	83,2	—	—
41 „	—	—	39,6	—	86,1	—
42 „	—	—	39,5	—	86,5	—
43 „	—	59,9	—	—	—	—
48 „	59,5	—	39,4	83,9	—	67,7
50 „	59,5	—	—	83,9	—	—
80 „	59,6	—	—	83,9	—	—
113 „	59,6	—	—	—	—	—

Zeit	5KJ	($FeCl_3$ + 5KJ)	($Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ + 5KJ)	10 KJ	($FeCl_3$ + 10KJ)	($Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ + 10KJ)
15 M.	81,4	79,7	66,0	92,9	93,4	91,6
30 „	85,6	85,8	72,5	94,5	95,8	94,3
1 St.	89,4	89,6	79,5	95,5	96,5	95,7
2 „	92,0	92,4	84,9	96,1	96,1	—
3 „	92,8	94,7	—	96,3	—	96,5
4 „	93,3	—	87,2	96,3	—	—
5 „	93,9	94,8	—	96,3	—	—
6 „	94,0	94,3	89,1	96,3	96,0	—
7 „	94,1	—	—	—	—	—
8 „	94,3	—	89,5	96,3	96,0	96,6
9 „	—	—	—	—	—	—
10 „	—	—	91,1	96,3	—	96,5
11 „	—	—	—	—	—	—
12 „	94,3	—	—	96,4	—	—
13 „	—	—	—	—	—	—
14 „	—	—	—	—	—	—
15 „	—	—	—	96,4	95,8	—
16 „	94,4	95,1	—	—	—	—
17 „	—	—	—	96,4	—	—
18 „	94,5	—	91,2	—	—	96,5
19 „	94,6	—	—	—	—	—
20 „	94,6	—	—	96,4	—	—
21 „	94,6	—	—	—	—	—
24 „	94,7	—	91,5	96,4	—	96,6
26 „	94,7	—	—	—	—	—
28 „	94,7	—	—	—	—	—
30 „	94,7	—	—	—	—	—
32 „	94,7	—	—	96,6	—	—
38 „	94,7	—	—	96,7	—	—
42 „	—	—	—	—	96,1	—
48 „	94,8	—	91,4	96,7	—	96,6
73 „	—	—	—	96,7	—	—
80 „	94,8	—	—	—	—	—

Einen bequemen Ueberblick über die Beschleunigung der Reaktion mit zunehmenden Mengen von Jodkalium gestattet die nachstehende Tabelle, in welcher für die ersten 8 Stunden die Zunahme an freiem Jod, berechnet auf je 1 Stunde, aufgeführt ist. Zum Vergleiche sind die entsprechenden Werte für Eisenchlorid und Ferrisulfat beigesetzt.

Zunahme an freiem Jod, berechnet auf je eine Stunde und Prozente der theoretischen Menge, bei Anwendung von

1 Aequivalent Eisennitrat auf:

Für das Zeitintervall	1KJ	$(FeCl_3 + 1KJ)$	$(Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + 1KJ)$	2KJ	$(FeCl_3 + 2KJ)$	$(Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + 2KJ)$
0—15 M.	88,0	111,6	45,6	205,2	201,6	105,2
15—30 „	21,2	16,4	10,4	18,0	16,0	38,0
30'—1 St.	12,2	11,2	10,0	10,0	10,8	13,8
1—2 „	6,0	4,9	5,0	6,2	6,3	2,2
2—3 „	2,2	3,0	2,6	3,4	3,4	2,1
3—4 „	1,5	2,2	1,4	2,4	3,0	1,4
4—5 „	1,5	2,0	1,0	1,7	1,3	1,6
5—6 „	0,8	1,3	1,0	1,1	1,8	1,3
6—7 „	0,8	1,3	0,8	0,9	0,7	0,9
7—8 „	0,9	1,4	0,6	1,1	0,6	0,8

Eine graphische Darstellung der in der Tabelle angeführten Versuchsergebnisse giebt die Kurventafel 1.

Für das Zeitintervall	5KJ	$[FeCl_3 + 5KJ]$	$[Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + 5KJ]$	10KJ	$[FeCl_3 + 10KJ]$	$[Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + 10KJ]$
0—15 M.	325,6	318,8	264,0	371,6	373,6	366,4
15—30 „	16,8	23,2	26,0	6,4	9,6	10,8
30'—1 St.	7,6	8,2	14,0	2,0	1,4	2,8
1—2 „	2,6	2,8	2,6	0,6	0,4	0,55
2—3 „	0,8	2,3		0,2		0,55
3—4 „	0,5	0,5	2,5	0,0	0,02	0,02
4—5 „	0,6			0,0		0,02
5—6 „	0,1	0,5	0,95	0,0		0,02
6—7 „	0,1	—	0,2	0,0	0,00	0,02
7—8 „	0,2			0,0		0,02

Wie sich aus der Tabelle und Kurventafel leicht ersehen lässt, geht die Reaktion in der ersten Zeit sehr rasch vor sich, um sich dann allmählich zu verlangsamen, bis zuletzt ein Gleichgewichtszustand erreicht wird.

Als Endzustand bei unseren Versuchen lässt sich die Zeit von 48 Stunden ansehen, da dann die Ausscheidung von freiem Jod für die gegebenen Versuchsbedingungen ihr Maximum erreicht hat.

Was den Einfluss der Masse auf die Reaktion anbelangt, so ergiebt sich, dass mit steigender Anzahl der Molekeln von Kaliumjodid

die Ausscheidung des freien Jodes wächst und zwar auch hier anfänglich sehr rasch bis schliesslich eine Steigerung der Menge des Jodkaliums keine weitere Ausscheidung von Jod mehr bewirkt. Demgemäss zeigen die Kurven mit zunehmender Menge Jodkalium einen immer steileren Anfangsverlauf und immer kürzere Knickungen, so dass sie schliesslich sich der Form eines rechten Winkels nähern.

Vergleicht man die erhaltenen Resultate mit denjenigen von Seubert und Dorrer mit Eisenchlorid und Jodkalium und denjenigen von Seubert und Rohrer mit Eisensulfat und Jodkalium erhaltenen, so ergiebt sich für die analogen Versuche in Bezug auf den Einfluss der Zeit und auf die Reaktion im Allgemeinen ein sehr ähnlicher Verlauf. Die Menge des freigewordenen Jodes dagegen ist unter gleichen Umständen, d. h. bei Einwirkung von gleichviel Molekeln von Kaliumjodid auf Eisennitrat, bezw. Eisenchlorid und Eisensulfat, beim Eisenchlorid am grössten, geringer beim Eisennitrat und erheblich niedriger beim Eisensulfat. Mit wachsender Menge von Kaliumjodid jedoch verschwindet der Unterschied in der Ausscheidung von Jod mehr und mehr, um sich bei Anwendung von 5 Molekeln Kaliumjodid annähernd, bei 10 Molekeln aber so gut wie vollständig auszugleichen.

2. Versuchsreihe mit wechselnden Aequivalenten Eisennitrat auf ein Aequivalent Kaliumjodid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm).

$$1\ KJ + x\ Fe(NO_3)_3.$$

Die Ausführung der Versuche geschah in analoger Weise wie bei der vorhergehenden Reihe, mit dem Unterschiede, dass das freigewordene Jod hier mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt werden musste, da es sich zum Teil in fester Form ausschied und ausserdem der Prozess während der direkten Titration rasch weiter gieng.

Auch hier wurde die Untersuchung mit 1, 2, 5 und 10 Aequivalente bezw. Molekeln Eisennitrat ausgeführt.

Die Zusammenstellung der Resultate geschah in derselben Weise, wie jene der früher angegebenen Versuche.

Die Ergebnisse finden sich in nachstehenden Tabellen und auf Kurventafel II zusammengestellt.

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung von

einer Molekel Kaliumjodid auf x Aequivalente Ferrinitat:

$$10\ ccm\ KJ + x\ ccm\ Fe(NO_3)_3 + 100 - (10 + x)\ ccm\ H_2O = 100\ ccm$$

Volum.

Zeit	$1Fe(NO_3)_3$	$[1KJ+1FeCl_3]$	$[1KJ+1Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3]$	$2Fe(NO_3)_3$	$[1KJ+2FeCl_3]$	$[1KJ+2Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3]$
15 Min.	22,0	27,9	11,4	—	37,1	17,2
30 „	27,3	32,0	14,0	40,6	41,0	22,4
1 Std.	33,4	37,6	19,0	49,0	49,0	26,9
2 „	39,4	42,5	24,0	56,7	55,0	31,5
3 „	41,6	45,5	26,6	59,0	59,7	34,1
4 „	43,1	47,7	28,0	—	62,0	36,7
5 „	44,6	49,7	29,0	60,9	62,1	38,5
6 „	45,4	51,0	30,0	61,5	63,3	39,3
7 „	46,2	52,3	30,8	62,0	—	—
8 „	47,1	53,7	31,4	62,5	65,1	42,4
9 „	47,8	—	32,0	63,0	—	—
10 „	48,5	—	32,6	63,8	—	—
12 „	49,8	—	—	64,5	—	—
13 „	—	—	—	65,0	—	—
14 „	50,3	—	—	—	—	—
15 „	50,8	56,5	35,0	66,2	—	—
16 „	51,1	56,9	—	—	—	—
17 „	—	57,0	—	—	69,0	47,2
19 „	—	57,8	37,0	68,4	—	—
20 „	52,6	—	—	—	—	—
21 „	53,0	—	—	69,9	—	—
22 „	—	—	—	70,2	70,9	—
24 „	54,0	58,9	38,6	71,5	—	48,9
26 „	—	—	—	71,9	—	—
28 „	—	—	—	72,0	—	—
31 „	55,8	—	—	—	—	—
33 „	—	—	—	72,3	—	—
35 „	—	—	—	—	—	—
36 „	—	—	—	—	—	—
38 „	—	—	—	72,8	—	—
39 „	57,8	—	—	—	—	—
48 „	59,5	59,9	39,6	73,3	42St.=73,1	52,4
„ „	59,5	—	—	73,4	—	—
50 „	59,5	—	—	73,4	—	—
62 „	—	—	—	73,4	—	—
80 „	59,6	—	—	73,5	—	—

Zeit	$5Fe(NO_3)_3$	$[1KJ+5FeCl_3]$	$[1KJ+5Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3]$	$10Fe(NO_3)_3$	$[1KJ+10FeCl_3]$	$[1KJ+10Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3]$
5 M.	—	53,0	29,0	—	68,9	37,3
30 „	55,4	59,8	35,3	63,2	71,4	43,2
1 St.	61,0	67,3	41,7	68,5	77,5	49,5
2 „	66,4	72,5	45,4	73,0	80,5	56,8
3 „	68,2	75,9	47,1	75,0	84,3	61,0
4 „	69,0	78,0	49,8	76,3	86,6	62,5
5 „	69,7	81,0	52,7	77,8	89,1	63,0
6 „	70,1	85,0	53,2	78,4	90,0	64,1
7 „	—	—	—	79,1	—	—
8 „	71,3	86,9	56,8	80,0	91,3	65,2
9 „	—	—	—	80,5	—	—
10 „	72,7	—	—	81,2	—	—
11 „	—	—	—	82,0	—	—
12 „	74,0	—	—	82,9	—	—
13 „	—	—	—	—	—	—
14 „	—	—	—	—	—	—
15 „	75,9	—	—	—	—	—
16 „	—	—	—	85,5	94,8	—
17 „	76,9	89,5	—	—	—	—
18 „	—	90,3	58,8	—	—	69,9
19 „	78,2	—	—	—	—	—
20 „	—	—	—	88,0	—	—
24 „	81,1	90,3	60,7	90,9	96,8	72,9
26 „	81,8	—	—	91,4	—	—
35 „	84,1	—	—	—	—	—
36 „	—	—	—	93,1	—	—
43 „	85,8	92,8	—	—	—	—
46 „	—	—	62,0	—	—	—
48 „	87,8	—	64,5	95,4	—	74,2
„ „	87,9	—	—	95,5	—	—
62 „	87,9	—	—	95,4	—	—

Zunahme an freiem Jod, berechnet auf je 1 Stunde und Prozente der theoretischen Menge, bei Anwendung von

1 Aequivalent Kaliumjodid auf:

Für das Zeitintervall	1 $Fe(NO_3)_3$	[1 KJ + 1 $FeCl_3$]	[1 KJ + 1 $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$]	2 $Fe(NO_3)_3$	[1 KJ + 2 $FeCl_3$]	[1 KJ + 2 $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_4$]
0—15 Min.	88,0	111,6	45,6	81,2	148,4	68,8
15—30 „	21,2	16,4	10,4	81,2	15,6	20,8
30'—1 Std.	12,2	11,2	10,0	16,8	16,0	9,0
1—2 „	6,0	4,9	5,0	7,7	6,0	4,6
2—3 „	2,2	3,0	2,6	2,3	4,7	2,6
3—4 „	1,5	2,2	1,4	0,95	2,3	2,6
4—5 „	1,5	2,0	1,0	0,95	0 1	1,8
5—6 „	0,8	1,3	1,0	0,6	1,2	0,8
6—7 „	0,8	1,3	0,8	0,5	1,0	1,65
7—8 „	0,9	1,3	0,6	0,5	1,0	1,65

Für das Zeitintervall	5 $Fe(NO_3)_3$	[1 KJ + 5 $FeCl_3$]	[1 KJ + 1 $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)$	10 $Fe(NO_3)_3$	[1 KJ + 10 $FeCl_3$]	[1 KJ + 10 $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$]
0—15 Min.	110,8	212,0	116,0	126,4	275,6	149,2
15—30 „	110,8	27,2	25,2	126,4	10,0	23,6
30'—1 Std.	11,2	5,2	12,8	10,6	12,2	12,6
1—2 „	5,4	5,2	3,7	4,5	3,0	7,3
2—3 „	1,8	3,4	1,7	2,0	3,8	4,2
3—4 „	0,8	2,1	2,7	1,3	2,3	1,5
4—5 „	0,7	3,0	2,9	1,5	2,5	0,5
5—6 „	0,4	4,1	0,5	0,6	0,9	1,1
6—7 „	0,6	0,9	1,8	0,7	0,6	0,55
7—8 „	0,6	0,9	1,8	0,9	0,6	0,55

Die graphische Darstellung der in der Tabelle angeführten Versuchsergebnisse giebt die nachstehende **Kurventafel II.**

Die vorhergehenden Tabellen und die Kurventafel II zeigen, dass ebenso wie ein Ueberschuss an Kaliumjodid, so auch ein Ueberschuss an Ferrinitrat die Reaktion in der ersten Zeit rascher verlaufen lässt, und schliesslich in einen Endzustand übergeht, der sich bei wachsenden Mengen Ferrisalz der äussersten Grenze von 100 % oder 1 Atom Jod nähert bezw. dasselbe schliesslich erreicht. Auch bei diesen Versuchen konnte die Zeitdauer von 48 Stunden als zur Erreichung des Endzustandes genügend angesehen werden.

Eine Vergleichung der Tabellen oder bequemer der Kurventafeln I und II zeigt, dass der fördernde Einfluss eines Ueberschusses von Eisennitrat auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion sowie die im Endzustande, in Freiheit gesetzte Menge Jod, etwas geringer ist, als diejenige von Jodkalium. Noch deutlicher wird dies aus der nachstehenden **Kurventafel III** ersichtlich, in der beide Versuchsreihen, diejenige mit Ueberschuss von Kaliumjodid, wie die mit Ueberschuss von Eisensalz eingezeichnet sind und zwar in entgegengesetzter Richtung verlaufend.

Hinsichtlich des Einflusses der Masse auf die Reaktion ergiebt sich auch hier, dass mit steigender Anzahl der Molekeln von Eisennitrat die Ausscheidung des freien Jodes wächst, und zwar ebenso, anfänglich sehr rasch, bis schliesslich die theoretische Menge des Jodes vollständig ausgeschieden wird, was, wie später gezeigt wird, bei einem Verhältnis von 20 Molekeln Ferrisalz auf 1 Molekel Kaliumjodid eintritt.

Zum Vergleich sind auch hier die Resultate von Seubert und Dorrer, bezw. Seubert und Rohrer, betreffend die Einwirkung von Eisenchlorid bezw. Eisensulfat auf Jodkalium in Tabellen und Kurventafeln eingetragen. Ebenso wie bei den Versuchen mit Ueberschuss von Jodkalium ist auch hier die Analogie im Verlaufe der Reaktion unverkennbar, namentlich auch in der Hinsicht, dass die mit Eisenchlorid erhaltenen Werte die höchsten sind, dann kommen etwas niederer diejenigen mit Ferrinitrat und zuletzt jene mit Ferrisulfat.

Der unregelmässige Verlauf der Eisenchlorid- und teilweise auch der Eisensulfatkurven beruht wohl eher auf Versuchsfehlern, wie sie namentlich bei raschem Verlauf der Reaktion unvermeidlich sind, als auf einer thatsächlichen Unregelmässigkeit im Verlauf der Reaktion.

B. Endzustände.

Zur Darstellung des Einflusses der Masse auf den Endzustand der Reaktion wurden den vorhergehenden Tabellen die Endwerte entnommen und durch Bestimmung einer Anzahl dazwischenliegender Punkte ergänzt.

Nachstehende Tabellen enthalten die für den Zeitpunkt von 48 Stunden gefundenen Gleichgewichtszustände, die wie erwähnt, Endzustände darstellen.

Es wurden bestimmt, die Endzustände der Einwirkung von je einer Molekel Eisennitrat bezw. Kaliumjodid, auf 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 19, 20 und 25 Molekeln Kaliumjodid, bezw. Eisennitrat, je bei einem Gesamtvolum von 100 ccm.

Zum Vergleich sind hier ebenfalls die entsprechenden Werte für Eisenchlorid bezw. Eisensulfat beigefügt und in das Kurvennetz eingetragen. Besserer Uebersicht halber wurden auch hier für die Endzustände die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen bei Ueberschuss von Kaliumjodid und bei Ueberschuss von Eisennitrat auf **Kurventafel IV** in entgegengesetzt verlaufender Richtung eingetragen.

Endzustand
der Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid.

I. Versuchsreihe mit steigenden Aequivalenten Kaliumjodid auf ein Aequivalent Eisennitrat bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung durch direkte Titration.

Temperatur 16—17°

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung von 1 Molekel Eisennitrat auf:

x Molekeln KJ	für $Fe(NO_3)_3$ (48 Stunden)	$[FeCl_3+\chi KJ]$ (18 Stunden)	$[Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3+\chi KJ]$ (48 Stunden)
1 KJ	59,6 (43 St. = 59,9)	57,5	39,4
2 „	83,8	83,3	67,7

x Molekeln KJ	für $Fe(NO_3)_3$ (48 Stunden)	$[FeCl_3+\chi KJ]$ (18 Stunden)	$[Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3+\chi KJ]$ (48 Stunden)
3 „	91,2	92,0	82,6
4 „	93,5	93,8	87,6
5 „	94,8	95,1	91,4
6 „	95,5	95,3	93,4
7 „	96,1	95,4	94,7
8 „	96,3	96,5	95,5
9 „	96,4	96,4	95,9
10 „	96,7	96,0	96,6
15 „	97,5	—	—
19 „	97,5	—	—
20 „	97,5	—	97,6
50 „	97,5	96,6	97,9

Zunahme an freiem Jod, berechnet auf je eine Molekel Kaliumjodid in Prozenten der theoretischen Menge, bei Anwendung von 1 Molekel Eisennitrat auf:

x Molekeln KJ	für $Fe(NO_3)_3$ (48 Stunden)	$[FeCl_3+\chi KJ]$ (18 Stunden)	$[Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3+\chi KJ]$ (48 Stunden)
1 KJ	59,6	57,5	39,4
2 „	24,2	25,2	28,3
3 „	7,4	8,7	14,9
4 „	2,3	1,8	5,0
5 „	1,3	1,3	3,8
6 „	0,7	0,2	2,0
7 „	0,6	0,1	1,3
8 „	0,2	1,1	0,8
9 „	0,1	(—0,1)	0,4
10 „	0,3	(—0,4)	0,7
15 „	0,16	0,01	—
19 „	0,00	0,01	0,1
20 „	0,00	0,01	0,00
50 „	—	—	—

Es ergiebt sich aus diesen Tabellen oder noch deutlicher aus der Kurventafel IV, dass innerhalb der Versuchsfehlergrenzen die Eisennitrat- und Eisenchloridkurven für die Einwirkungszeit von

48 Stunden zusammenfallen, dagegen die Eisensulfatkurve anfänglich bedeutend niederer steht und erst bei Anwendung von 10 Mol. Kaliumjodid die beiden vorgenannten erreicht. Ferner ergiebt sich, dass ganz ähnlich der Einwirkung der Zeit, auch der Ueberschuss an Kaliumjodid am Anfang in seiner Wirkung am stärksten hervortritt, um dann abzunehmen, und von 15 Molekeln Kaliumjodid an, ganz zu verschwinden, da dann das Maximum der möglichen Abscheidung erreicht ist. Auch hier wurde untersucht, ob sich bei Anwendung eines grösseren Ueberschusses an Kaliumjodid die theoretisch höchste Menge an freiem Jod erreichen lässt, jedoch ergab sich, wie sich aus der Tabelle ersehen lässt, dass bei Anwendung von 19 und 20 Molekeln Kaliumjodid die Menge des freigewordenen Jodes nicht grösser war, als bei Anwendung von 15 Molekeln, woraus wohl geschlossen werden darf, dass selbst mit einem sehr grossen Ueberschuss von Kaliumjodid die theoretische Menge an freiem Jod in neutraler Lösung nicht erreicht werden kann.

II. Versuchsreihen mit steigenden Aequivalenten Eisennitrat auf ein Aequivalent Kaliumjodid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff.

Temperaratur 16—17° C.

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung von

1 Molekel Kaliumjodid auf:

x Molek. $Fe(NO_3)_3$	für $Fe(NO_3)_3$ (48 Stunden)	$[1KJ+\chi FeCl_3]$ (18 Stunden)	$[1KJ+\chi Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3]$ (48 Stunden)
1 „	59,6	57,5	39,6
2 „	73,3	69,0	52,4
3 „	80,2	77,1	56,3
4 „	84,3	85,9	60,0
5 „	87,9	90,3	64,5
6 „	90,0	90,8	66,1
7 „	91,9	92,5	68,9

x Molek. $Fe(NO_3)_3$	für $Fe(NO_3)_3$	$[1KJ+\chi FeCl_3]$	$[1KJ+\chi Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3]$
	(48 Stunden)	(18 Stunden)	(48 Stunden)
8 „	93,3	94,3	69,9
9 „	94,6	94,6	72,0
10 „	95,4	95,3	74,2
15 „	97,6	99,0	82,3
19 „	99,5	—	—
20 „	100,0	99,95	90,3
25 „	100,0	—	95,5
30 „	—	—	99,5
40 „	—	—	100,0

Zunahme an freiem Jod berechnet auf je eine Molekel Eisennitrat in Prozenten der theoretischen Menge,

bei Anwendung einer Molekel Kaliumjodid auf:

x Molek. $Fe(NO_3)_3$	für $Fe(NO_3)_3$	$[1KJ+FeCl_3]$	$[1KJ+\chi Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3]$
	(48 Stunden)	(18 Stunden)	(48 Stunden)
1 $Fe(NO_3)_3$	59,6	57,5	39,6
2 „	13,7	11,5	12,8
3 „	6,9	8,1	3,9
4 „	4,1	8,8	3,7
5 „	3,6	4,4	4,5
6 „	2,1	0,5	1,6
7 „	1,9	1,7	2,8
8 „	1,4	1,8	1,0
9 „	1,3	0,3	2,1
10 „	0,8	0,7	2,2
15 „	0,44	0,7	1,62
19 „	0,47	—	—
20 „	0,50	0,19	1,60
25 „	0,00	—	1,04
30 „	—	—	0,80
40 „	—	—	0,05

Zum Vergleich sind hier ebenfalls die früher ermittelten Werte für Eisenchlorid und Eisensulfat beigesetzt.

Analog wie beim Eisenchlorid wird auch hier bei einem Verhältnis von 20 Aequivalenten Eisennitrat auf 1 Mol. Kaliumjodid alles Jod in Freiheit gesetzt, mit Eisensulfat dagegen erst bei einem Ueberschuss von 40 Aequivalenten.

Die Einwirkung von Eisennitrat auf Jodwasserstoff.

Es erschien von Interesse, analog wie bei den Versuchen von Seubert und Dorrer bez. Seubert und Rohrer auch hier die Einwirkung des Ferrisalzes auf Jodwasserstoff zu untersuchen und mit den bei Eisenchlorid und Ferrisulfat erhaltenen Werten zu vergleichen.

Es war zu diesem Zwecke neben der schon erwähnten $^1/_{10}$ n-Eisennitratlösung eine $^1/_{10}$ Normallösung von Jodwasserstoff erforderlich. Dieselbe musste gemäss der Umsetzungsgleichung

$$Fe(NO_3)_3 + HJ = Fe(NO_3)_2 + HNO_3 + J$$

12,754 g. Jodwasserstoff im Liter oder
0,012754 im ccm enthalten.

Die Darstellung der Jodwasserstoffsäure geschah durch Einleiten von gasförmigem Jodwasserstoff in luftfreies destilliertes Wasser. Der Jodwasserstoff wurde nach einem von Lothar Meyer[1]) angegebenen Verfahren bereitet. Die Lösung wurde sofort mit $^1/_{10}$ norm. Natronlauge auf ihren Gehalt geprüft, auf $^1/_{10}$ normal verdünnt und genau eingestellt.

20 ccm $^1/_{10}$ norm. NaOH verbrauchten 20 ccm $^1/_{10}$ norm. HJ.

Zur Kontrolle wurde der Gehalt an Jodwasserstoff mittelst $AgNO_3$ gewichtsanalytisch bestimmt.

10 ccm $^1/_{10}$ n-HJ lieferten 0,2342 AgJ entsprechend 0,12758 g HJ.

1 ccm enthielt somit 0,012758 HJ
statt 0,012754 „
Differenz = 0,000004 HJ.

Die Säure war also normal und rein. Die Versuche wurden in ganz analoger Weise ausgeführt wie jene mit Kaliumjodid. Die Titrierung des ausgeschiedenen Jodes konnte auch hier bei den Versuchen mit Ueberschuss von Jodwasserstoff direkt geschehen, bei jenen mit Ueberschuss von Eisennitrat musste dagegen mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt werden. Durch Vorversuche wurde gefunden, dass die Zeit von 48 Stunden zur Erreichung des Endzustandes genügt.

Nachstehende Tabelle enthält die für die Endzustände gefundenen Zahlen.

Zum Vergleich sind hier ebenso die entsprechenden Werte für

$$1\ FeCl_3 + \chi HJ \text{ und } 1\ Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + xHJ$$

beigefügt und in die Kurventafel IX B eingetragen.

[1]) Berichte d. D. chem. Ges. **20**, 3381.

1. Versuchsreihe mit steigenden Aequivalenten Jodwasserstoff auf ein Aequivalent Eisennitrat bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt.

$1\ Fe(NO_3)_3 + \chi\ HJ$

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung von

1 Molekel Eisennitrat auf:

$\chi =$	$Fe(NO_3)_3+\chi HJ$ (48 Stunden)	$1FeCl_3+\chi HJ$ (18 Stunden)	$1Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3+\chi HJ$ (18 Stunden)
1 HJ	62,3	63,2 [nach 26 St. = 64,6]	39,4 [nach 48 St. = 45,6 %]
2 „	92,5	90,9 [nach 42 St. = 92,0]	71,7
3 „	97,5	95,4 [nach 24 St. = 96,0]	87,8
4 „	98,6	97,0	93,0
5 „	99,0	98,5	94,7
6 „	99,6	97,9	95,0
7 „	100,0	98,8	95,3
8 „	100,8	98,8	97,0
9 „	101,2	98,7	97,3
10 „	101,8	99,0	98,2
15 „	102,8	100,8	99,9
18 „	—	—	100,1

Zunahme an freiem Jod berechnet auf je ein Molekel Jodwasserstoff in Prozenten der theoretischen Menge,

bei Anwendung einer Molekel Eisennitrat auf:

x Molekeln HJ	für: $Fe(NO_3)_3+\chi HJ$ (48 Stunden)	$[FeCl_3+\chi HJ]$ (18 Stunden)	$[Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3+\chi HJ]$ (18 Stunden)
1 HJ	62,3	63,2	39,4
2 „	30,2	27,7	32,3
3 „	5,0	4,5	16,1
4 „	1,1	1,6	5,2
5 „	0,4	1,5	1,7
6 „	0,6	— 0,6	0,3
7 „	0,4	0,9	0,3
8 „	0,8	0,0	1,7
9 „	0,4	— 0,1	0,3
10 „	0,6	0,3	0,9
15 „	0,2	0,36	0,34

Unterzieht man die vorstehende Tabelle einer näheren Betrachtung, so zeigt sich, dass der Einfluss, den ein Ueberschuss von Jodwasserstoff ausübt, sehr ähnlich demjenigen eines Ueberschusses an Kaliumjodid ist. Die mit Jodwasserstoff erhaltenen Werte liegen jedoch sämtlich etwas höher. Ferner wird bei 7 Mol. Jodwasserstoff die theoretische Menge von einem Atom Jod frei, während bei Kaliumjodid selbst mit einem sehr grossen Ueberschuss von Kaliumjodid die theoretische Menge an freiem Jod in neutraler Lösung nicht erreicht werden kann. Ferner kommt die Eisennitratkurve zwischen die Eisenchlorid- und Eisensulfatkurven zu liegen, so dass die Eisenchloridkurve höher und die Eisensulfatkurve tiefer verläuft, wie sich auch aus den angegebenen Zahlen erkennen lässt, indem bei Einwirkung von 1 Mol. Eisensalz auf 1 Mol. Jodwasserstoff die betr. Werte für $FeCl_3 = 63{,}2$ $Fe(NO_3)_3 = 62{,}3$ und $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 = 39{,}4$ sind.

Durchweg würde sich diese Thatsache ergeben, wenn für die Einwirkung von $FeCl_3$ und $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ ebenfalls wie für $Fe(NO_3)_3$ die Zeit von 48 Stunden gewählt worden wäre, statt 18 Stunden. Letztere Zeitdauer ist zur Erreichung eines eigentlichen Endzustandes offenbar noch nicht genügend.

Bemerkenswert ist, dass bei Einwirkung von 8, 9, 10 und 15 Mol. Jodwasserstoff auf 1 Mol. Eisennitrat die ausgeschiedene Jodmenge 100,8; 101,2; 101,8 und 102,8 also grösser ist, als die theoretische höchste Menge wäre. Es rührt dies offenbar von einer Jodabscheidung her, die von der Gegenwart des Ferrosalzes unabhängig ist. Wir werden später sehen, dass bei Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumjodid auch ohne Gegenwart von Eisensalzen eine geringe Menge von Jod ausgeschieden wird und zwar bei Einwirkung von 8, 12 und 16 Mol. Säure auf 1 Mol. Kaliumjodid 1,0, 2,0 und 2,6 % also etwa so viel, als in den vorerwähnten Versuchen zu viel gefunden wurde.

2. Versuchsreihe mit steigenden Aequivalenten Eisennitrat auf ein Aequivalent Jodwasserstoff bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt.

$1\ HJ + \chi\ Fe(NO_3)_3$.

Die Ausführung der Versuche geschah in analoger Weise wie bei den früheren Versuchsreihen. Zur Bestimmung des freien Jodes wurde mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt.

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge bei Anwendung von 1 Molekel Jodwasserstoff auf:

χ = Molekeln Ferrinitrat		$1\ HJ+\chi Fe(NO_3)_3$ (48 Stunden)	$1\ HJ+\chi FeCl_3$ (18 Stunden)	$1\ HJ+Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ (48 St.)	(nach 18 St).
1	$Fe(NO_3)_3$	62,3	63,2 [nach 26 St.= 64,6]	45,6	39,4
2	„	73,4	74,9 [nach 42 St.= 81,8]	54,9	50,1
3	„	79,9	83,0 [nach 65 St.= 90,0]	57,8	53,5
4	„	84,0	85,9 [nach 65 St.= 93,6]	61,9	56,4
5	„	87,0	89,8	64,3	59,0
6	„	89,5	91,7	66,9	61,0
7	„	91,6	93,4	69,2	62,7
8	„	93,0	94,2	71,1	64,0
9	„	94,1	95,0	73,2	65,8
10	„	95,2	95,9 [nach 25 St.= 98,0]	75,2	67,8
15	„	97,6	97,8	83,5	74,1
20	„	100,0	100,0	92,2	79,4
30	„	—	—	99,6	86,4
40	„	—	—	—	99,99

Zunahme an freiem Jod berechnet auf je ein Molekel Eisennitrat in Prozenten der theoretischen Menge,

bei Anwendung einer Molekel Jodwasserstoff auf:

x Mol. $Fe(NO_3)_3$		$1\ HJ+\chi Fe(NO_3)_3$ (48 Stunden)	$1\ HJ+\chi FeCl_3$ (18 Stunden)	$1\ HJ+\chi Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$
1	$Fe(NO_3)_3$	62,3	63,2	45,6
2	„	11,1	11,7	9,3
3	„	6,5	8,1	2,9

x Mol. $Fe(NO_3)_3$	1 HJ + χ $Fe(NO_3)_3$ (48 Stunden)	1 HJ + χ $FeCl_3$ (18 Stunden)	1 HJ + χ $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$
4 „	4,1	2,9	4,1
5 „	3,0	3,9	2,4
6 „	2,5	1,9	2,6
7 „	2,1	1,7	2,3
8 „	1,4	0,8	1,9
9 „	1,1	0,8	2,1
10 „	1,1	0,9	2,0
15 „	0,48	0,4	1,66
20 „	0,48	0,4	1,7
40 „	—	—	0,78

Auch hier liegen die mit Eisenchlorid erhaltenen Werte etwas höher als jene für Eisennitrat, während die für Ferrisulfat beobachteten Werte erheblich darunter bleiben. Auch zeigt sich, dass für Eisennitrat und Eisenchlorid gleichmässig ein Zusatz von 20 Mol. Ferrisalz auf 1 Mol. Jodwasserstoff genügt, um alles Jod in Freiheit zu setzen, während bei Ferrisulfat je nach der Zeitdauer ein solcher von 30—40 Mol. erforderlich war.

Ueber den Einfluss der Verdünnung auf die Reaktion zwischen Ferrisalzen und Jodiden.

Wie schon früher von C. Mohr[1]) ausgeführte Untersuchungen ergaben, ist der Grad der Verdünnung von grossem Einfluss auf den Verlauf der Reaktion zwischen Eisenchlorid und Kaliumjodid, und zwar in der Richtung, dass mit wachsender Verdünnung die Jodabscheidung abnimmt und schliesslich ganz aufhört.

Spätere Untersuchungen in dieser Richtung von Seubert und Dorrer, sowie von Seubert und Rohrer legten den Einfluss der Verdünnung auf den Verlauf der Reaktion zwischen Eisenchlorid bezw. Eisensulfat und Jodkalium ausführlicher dar.

Es erschien nun wünschenswert zu untersuchen, in welcher Weise sich beim Eisennitrat die Verdünnung geltend machen wird.

Es wurden hier die Untersuchungen für eine Zeitdauer von 48 Stunden und die Einwirkung von je einer Molekel Eisennitrat (= 10 ccm $^1/_{10}$ n-$Fe(NO_3)_3$ auf eine Molekel Kaliumjodid (= 10 ccm $^1/_{10}$ n-KJ) für verschiedene Volumina ausgeführt.

[1]) Annal. der Chemie und Pharm. 105, 53.
[2]) Zeitschrift f. anorg. Chemie 5, 419 und ff.

Die Versuche bis zu einer Konzentration von 100 ccm Volum mussten mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt werden, da sich Jod in fester Form ausgeschieden hatte.

Die Ergebnisse finden sich in nachstehender Tabelle und auf Kurventafel V zusammengestellt. Zum Vergleich wurden auch hier die entsprechenden Resultate von Seubert und Dorrer bezw. Rohrer mit Eisenchlorid und Eisensulfat angegeben und in die Kurventafel eingetragen.

Freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge

bei Anwendung von:

10 ccm $^1/_{10}$ n-$Fe(NO_3)_3$ + 10 ccm $^1/_{10}$ n-KJ + χ H_2O.

Volum	1 $Fe(NO_3)_3$ + 1 KJ	[1 $FeCl_3$ + 1 KJ]	[1 $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3$ + 1 KJ]
20 cm	77,5	—	—
25 „	—	75,2	54,3
30 „	74,1	—	—
50 „	68,4	68,5	48,6
75 „	63,2	—	44,3
100 „	59,6	59,9	39,6
125 „	57,3	—	—
150 „	55,1	—	—
175 „	52,9	—	—
200 „	50,8	50,6	35,3
250 „	47,1	—	—
300 „	43,5	—	—
400 „	38,0	—	—
500 „	32,3	41,0	14,4
700 „	24,6	—	—
1000 „	16,8	28,1	11,5
1500 „	8,2	13,3	5,9
2000 „	5,1	—	3,8
3000 „	—	5,35	1,2
4000 „	—	1,25	0,8
5000 „	—	—	Spur.

Die vorstehende Tabelle und insbesondere die entsprechende Kurve (Kurventafel V) zeigen, dass die Abscheidung von freiem Jod mit steigender Verdünnung stark abnimmt. Aus der Kurventafel ist weiter leicht ersichtlich, dass die Eisennitrat- und Eisenchloridkurven bis zu einer Konzentration von 200 ccm zusammenfallen. Von da an

aber verläuft die Nitratkurve bedeutend tiefer, so dass also eine stärkere Verdünnung die Ausscheidung von freiem Jod beim Nitrat weiter herabsetzt als beim Chlorid. Die Eisensulfatkurve dagegen läuft schon von Anfang an tiefer als die beiden erwähnten, und zeigt ebenfalls das oben bei den Massenwirkungen beobachtete Verhalten.

Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid bei Gegenwart von Salzen.

Endlich erschien es noch wünschenswert zu untersuchen, in welcher Weise die Gegenwart von neutralen Salzen, wie z. B. der Kaliumverbindungen der Salpetersäure, Salzsäure und Schwefelsäure, auf die Reaktion zwischen Ferrinitrat und Kaliumjodid einwirken.

Im Anschluss daran wurden noch Versuche ausgeführt über den Verlauf der Reaktion bei Gegenwart von freier Salpetersäure, sowie über die Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumjodid ohne Eisennitrat. Die erforderlichen Lösungen wurden soweit nicht schon vorhanden, folgendermassen dargestellt.

$^1/_{10}$ Normal-Kaliumnitratlösung

$KNO_3 = 100{,}92.$

Zur Bereitung von $^1/_{10}$ Normal-Kaliumnitratlösung wurde zunächst $^1/_5$ Normal-Lösung dargestellt durch Auflösen von 20,184 g umkrystallisierten wasserfreien Kaliumnitrats auf 1000 ccm Wasser und diese Lösung sodann nach Bedarf durch Zufügen eines gleichen Volums Wasser auf $^1/_{10}$ normal verdünnt.

$^1/_{10}$ Normal-Kaliumchloridlösung

$KCl = 74{,}40.$

Die verwendete $^1/_{10}$ Normal-Kaliumchloridlösung wurde durch Auflösen von 7,44 g reinem trockenem Kaliumchlorid auf 1000 ccm Wasser dargestellt. Wo erforderlich, wurden hier und bei den anderen Lösungen, auch noch stärkere Konzentrationen bereitet.

$^1/_{10}$ Normal-Kaliumsulfatlösung

$$K_2SO_4 = 173{,}88\,;\ \frac{K_2SO_4}{2} = 86{,}94$$

Nach obiger Formel sind zur Bereitung einer $^1/_1$ Normal-Lösung 86,94 g Kaliumsulfat auf 1000 ccm Wasser zu lösen.

Zur Darstellung von $^1/_2$ Normal-Lösung wurden 43,47 g trockenes Kaliumsulfat in Wasser gelöst und auf 1000 ccm gebracht. Die $^1/_{10}$ Normallösung wurde bei Bedarf durch entsprechende Verdünnung bereitet.

$^1/_{10}$ Normal-Salpetersäure.

Zur Bereitung von $^1/_{10}$ Normal-Salpetersäure wurde die reine konzentrierte Salpetersäure zuerst passend verdünnt, sodann mittelst $^1/_2$ Normal-Natriumhydratlösung annähernd auf $^1/_2$ Normal und endlich auf Borax genau eingestellt. Durch entsprechende Verdünnung wurde die $^1/_{10}$ n-Säure gewonnen.

Zur Kontrolle der eingestellten $^1/_2$ n-Säure wurden 2,6874 g reiner Borax abgewogen und mit der Säure titriert.

Da das Aequivalent des Borax 190,46 ist, sollten nach der Gleichung

$$0{,}19046 : 1 = 2{,}6874 : \chi$$
$$\chi = 14{,}12 \times 2 = 28{,}24 \text{ ccm}$$

Säure verbraucht werden.

Es wurden verbraucht	28,25	ccm
Berechnet sind	28,24	„
Diff.	0,01	ccm

Die Säure konnte also als richtig angenommen werden.

Die Ausführung der Versuche

geschah in entsprechender Weise wie bei den früheren Versuchen.

Bei allen Versuchen wurde das Volumen von 100 ccm eingehalten.

Die nachstehenden Tabellen zeigen die Ergebnisse der einzelnen Versuche.

Zur Ausführung gelangten folgende Versuchsreihen:

A. Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid bei Gegenwart von Kaliumnitrat.

II. Versuchsreihen mit steigenden Aequivalenten Kaliumnitrat auf ein Aequivalent Eisennitrat und ein Aequivalent Kaliumjodid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt.

1 $Fe(NO_3)_3$ + 1 KJ + χ KNO_3.

B. Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid bei Gegenwart von Kaliumchlorid.

1. Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid bei Zusatz von Kaliumchlorid mit steigenden Aequivalenten von Kaliumchlorid auf ein Aequivalent Eisennitrat und ein Aequivalent Kaliumjodid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt.

$1\ Fe(NO_3)_3 + KJ + \chi KCl.$

2. Die Einwirkung von Eisennitrat auf aequivalente wachsende Mengen von Kaliumjodid und Kaliumchlorid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt.

$1\ Fe(NO_3)_3 + \chi KJ + \chi KCl.$

3. Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid in Gegenwart von Kaliumchlorid mit steigenden Aequivalenten von Kaliumjodid auf je ein Aequivalent Eisennitrat und ein Aequivalent Kaliumchlorid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt.

$1\ Fe(NO_3)_3 + 1KCl + \chi KJ.$

C. Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid bei Gegenwart von Kaliumsulfat.

1. Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid in Gegenwart von Kaliumsulfat mit steigenden Aequivalenten von Kaliumsulfat auf ein Aequivalent Eisennitrat und ein Aequivalent Kaliumjodid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt.

$$1\,Fe(NO_3)_3 + 1KJ + \chi\frac{K_2SO_4}{2}.$$

2. Die Einwirkung von Eisennitrat auf aequivalente wachsende Mengen von Kaliumjodid und Kaliumsulfat bei gleichbleibendem (Volum 100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt.

$$1\,Fe(NO_3)_3 + \chi\,KJ + \chi\,\frac{K_2SO_4}{2}.$$

3. Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid in Gegenwart von Kaliumsulfat mit steigenden Aequivalenten von Kaliumjodid auf ein Aequivalent Eisennitrat und ein Aequivalent Kaliumsulfat bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt.

$$1\,Fe(NO_3)_3 + 1\frac{K_2SO_4}{2} + \chi\,KJ.$$

D. Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid bei Gegenwart von Salpetersäure.

1. Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid in Gegenwart von Salpetersäure, mit steigenden Aequivalenten Salpetersäure auf ein Aequivalent Eisennitrat und ein Aequivalent Kaliumjodid, bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden.)

Jodbestimmung direkt.

$1\,Fe(NO_3)_3 + KJ + \chi\,HNO_3$

2. Die Einwirkung von Eisennitrat auf aequivalente wachsende Mengen von Kaliumjodid und Salpetersäure, bei gleich bleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt.

$1\,Fe(NO_3)_3 + \chi\,KJ + \chi\,HNO_3$.

E. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumjodid ohne Eisennitrat.

$1\,KJ + HNO_3$.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Ergebnisse jeder einzelnen Versuchsreihe; dieselben sind später für die analogen Versuche zusammengestellt und in eine Kurventafel eingetragen worden.

A. Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid bei Gegenwart von Kaliumnitrat.

1. Versuchsreihe mit steigenden Aequivalenten Kaliumnitrat auf ein Aequivalent Eisennitrat und ein Aequivalent Kaliumjodid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt.

Temperatur 17—18 ° C.

$1\,Fe(NO_3)_3 + 1\,KJ + \chi\,KNO_3$

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge.

χ =		
0	KNO_3	59,4 % freies Jod
1	„	59,0
3	„	58,1
5	„	57,4
8	„	56,4
12	„	55,1
16	„	53,9
20	„	52,6
25	„	51,0
30	„	49,4
40	„	46,1
50	„	46,0
80	„	46,0

Hieraus ergiebt sich, dass die Anwesenheit von Kaliumnitrat die Ausscheidung des Jodes verringert, und zwar nimmt dieselbe mit wachsender Menge des Kaliumnitrats ab bis zu einem Zusatz von 50 Aequivalenten, um dann konstant zu bleiben, so dass eine weitere Steigerung des Kaliumnitrats keinen Einfluss mehr ausübt.

Auf **Kurventafel VI** bringt die Kurvenlinie

$1\,Fe(NO_3)_3 + 1\,KJ + \chi\,KNO_3$

dieses Verhalten graphisch zum Ausdruck.

B. Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid bei Gegenwart von Kaliumchlorid.

I. Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid in Gegenwart von Kaliumchlorid mit steigenden Aequivalenten von Kaliumchlorid auf ein Aequivalent Eisennitrat und ein Aequivalent Kaliumjodid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt.

Temperatur 17—18 ° C.

$1\,Fe(NO_3)_3 + 1\,KJ + \chi\,KCl.$

χ =	Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge.
0 KCl.	59,4
1 „	60,4
3 „	60,1
5 „	59,9
7,5 „	59,5
10 „	59,1
15 „	58,9
20 „	58,8
30 „	57,0
40 „	56,6
50 „	56,0
80 „	55,2

Auf **Kurventafel VI** bringt die Kurvenlinie

$$I\,Fe(NO_3)_3 + I\,KJ + \chi\,KCl$$

dieses Verhalten graphisch zum Ausdruck.

Hieraus ergiebt sich, dass die Gegenwart von Kaliumchlorid anfänglich die Ausscheidung von Jod etwas erhöht, sodann aber dieselbe mit steigender Menge des Chlorids mehr und mehr erniedrigt.

Doch ist die Abnahme eine erheblich geringere als mit Kaliumnitrat und beträgt schon bei 40 Aequivalenten des neutralen Salzes KNO_3 bezw. KCl einen Unterschied von 10 % an freiem Jod.

Analoge Versuche sind für Eisenchlorid und Jodkalium bei Gegenwart von Chlorkalium schon früher von Seubert und Dorrer ausgeführt worden und haben gleichfalls eine Abnahme des freien Jodes mit wachsender Menge an Chlorkalium ergeben; die Frage des Einflusses solcher Salze auf die Reaktion soll im Zusammenhange von anderer Seite unter Leitung von Herrn Prof. Seubert untersucht werden.

2. Die Einwirkung von Eisennitrat auf aquivalente wachsende Mengen von Kaliumjodid und Kaliumchlorid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt.

Temperatur 17—18 ° C.

$$I\,Fe(NO_3)_3 + \chi\,KJ + \chi\,KCl.$$

	Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge.	
$\chi =$		$[1\ Fe(NO_3)_3 + \chi\ KJ]$
1 KJ + 1 KCl	60,6	59,6
2 „ + 2 „	85,6	83,8
3 „ + 3 „	91,8	91,2
4 „ + 4 „	94,1	93,5
5 „ + 5 „	95,4	94,8
6 „ + 6 „	96,0	95,5
7 „ + 7 „	96,2	96,1
8 „ + 8 „	96,3	96,3
10 „ + 10 „	96,7	96,7
15 „ + 15 „	97,3	97,5

Auf Kurventafel **VII** bringt die Kurvenlinie

$$1\ Fe(NO_3)_3 + \chi\ KJ + \chi\ KCl.$$

dieses Verhalten graphisch zum Ausdruck.

Vergleicht man obige Zahlen mit denjenigen für Eisennitrat und Kaliumjodid allein, so ergiebt sich, dass die Anwesenheit von Kaliumchlorid in diesen Versuchen keinen nachweisbaren Einfluss auf die Menge des freigewordenen Jodes ausübt.

3. Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid in Gegenwart von Kaliumchlorid mit steigenden Aequivalenten von Kaliumjodid auf ein Aequivalent Eisennitrat und ein Aequivalent Kaliumchlorid, bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt.

Temperaratur 17—18° C.

$$1\ Fe(NO_3)_3 + 1\ KCl + \chi\ KJ.$$

	Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge.	
$\chi =$		$1\ Fe(NO_3)_3 + \chi\ KJ$
1 KJ	60,2	59,6
2 „	86,2	83,8
3 „	92,1	91,2
4 „	94,3	93,5
5 „	96,2	94,8
6 „	96,4	95,5
7 „	97,0	96,1
8 „	97,1	96,3
9 „	97,2	96,4
10 „	97,5	96,7
15 „	98,2	97,5

Auf **Kurventafel VII** bringt die Kurvenlinie

$$1\,Fe(NO_3)_3 + 1\,KCl + \chi\,KJ$$

dieses Verhalten graphisch zum Ausdruck.

Wie zu erwarten, ist der Einfluss des Chlorkaliums hier nur ein geringer, insofern nahezu die gleichen Zahlen gefunden wurden wie bei den Versuchen ohne Zusatz von Chlorkalium; doch ergiebt sich durchweg eine Erhöhung des freien Jodes.

C. Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid in Gegenwart von Kaliumsulfat.

1. Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid in Gegenwart von Kaliumsulfat mit steigenden Aequivalenten von Kaliumsulfat auf ein Aequivalent Eisennitrat und ein Aequivalent Kaliumjodid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt.

Temperatur 17—18 ° C.

$$1\,Fe(NO_3)_3 + 1\,KJ + \chi\frac{K_2SO_4}{2}$$

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge.

$\chi = \frac{K_2SO_4}{2}$		
0		59,7
1	„	50,3
2	„	43,5
3	„	38,3
4	„	34,5
5	„	31,9
6	„	29,8
7	„	27,6
8	„	25,9
10	„	23,3
15	„	19,3
20	„	16,8
25	„	14,30
40	„	11,6

Auf **Kurventafel VI** bringt die Kurvenlinie

$$1\,Fe(NO_3)_3 + 1\,KJ + \chi\frac{K_2SO_4}{2}$$

dieses Verhalten graphisch zum Ausdruck.

2. Die Einwirkung von Eisennitrat auf aequivalente wachsende Mengen von Kaliumjodid und Kaliumsulfat bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt,

Temperatur 17—18° C.

$$1\ Fe(NO_3)_3 + \chi\ KJ + \chi \frac{K_2SO_4}{2}$$

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge.

$\chi =$	$[1\ Fe(NO_3)_3 + \chi\ KJ]$	$[1\ Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + \chi\ KJ]$
1 KJ + 1 $\frac{K_2SO_4}{2}$ =	50,2	59,6	39,4
2 „ + 2 „	70,0	83,8	67,7
3 „ + 3 „	80,2	91,2	82,6
4 „ + 4 „	85,7	93,5	87,6
5 „ + 5 „	88,9	94,8	91,4
6 „ + 6 „	90,3	95,5	93,4
7 „ + 7 „	90,9	96,1	94,7
8 „ + 8 „	91,2	96,3	95,5
10 „ + 10 „	92,1	96,7	96,6
12 „ + 12 „	93,0	—	—

Auf Kurventafel **VII** bringt die Kurvenlinie

$$1\ Fe(NO_3)_3 + \chi\ KJ + \chi \frac{K_2SO_4}{2}$$

dieses Verhalten graphisch zum Ausdruck.

3. Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid in Gegenwart von Kaliumsulfat mit steigenden Aequivalenten von Kaliumjodid auf ein Aequivalent Eisennitrat und ein Aequivalent Kaliumsulfat bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt.

Temperatur 17—18° C.

$$1\ Fe(NO_3)_3 + 1 \frac{K_2SO_4}{2} + \chi\ KJ.$$

		Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge		
			$[1\ Fe(NO_3)_3 + \chi KJ]$	$[1\ Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + \chi\ KJ]$
1	KJ	50,2		
2	„	75,9	59,6	39,4
3	„	87,2	83,8	67,7
4	„	91,3	91,2	82,6
5	„	93,0	93,5	87,6
6	„	94,1	94,8	91,4
7	„	94,6	95,5	93,4
8	„	94,7	96,1	94,7
10	„	95,6	96,3	95,5
16	„	96,4	96,7	96,6
			—	—

Auf Kurventafel **VII** bringt die Kurvenlinie

$$1\ Fe(NO_3)_3 + 1\ \frac{K_2SO_4}{2} + \chi KJ$$

dieses Verhalten graphisch zum Ausdruck.

Bei sämtlichen Versuchen unter Zusatz von Kaliumsulfat machte sich die Abscheidung eines ockergeben Niederschlages bemerklich. Die Analyse desselben ergab, dass er vorzugsweise aus Eisenhydroxyd bestand und nur wenig Schwefelsäure enthielt.

Bemerkenswert ist, dass die mit $1\ Fe(NO_3)_3 + 1\ KJ + 3\frac{K_2SO_4}{2}$ erhaltene Menge von freiem Jod (38,3 Proz.) sehr nahe mit der aus $1\ Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + 1\ KJ$ erhaltenen (39,4) zusammenfällt, so das man der Einfachheit halber einen Umsatz

$$Fe(NO_3)_3 + 3\ \frac{K_2SO_4}{2} = Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + 3\ KNO_3$$

annehmen könnte. Die weitere Steigerung des Zusatzes an Kaliumsulfat bewirkt einen sehr starken Rückgang des freien Jodes, wohl zum Teil auch eine Folge der Ausscheidung von stark basischem Eisensalz.

Auf die Reaktion bei Ueberschuss von Jodkalium übt die Anwesenheit von Kaliumsulfat gleichfalls einen Einfluss in der Richtung, dass die Menge des freien Jodes heruntergeht und sich annähernd den entsprechenden Werten für $Fe\left(\frac{SO_4}{2}\right)_3 + \chi KJ$ gleichstellt, wie die beigesetzten Zahlen jener Versuchsreihe zeigen.

D. Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid bei Gegenwart von Salpetersäure.

Bei der Prüfung der $^1/_{10}$ n-Eisennitratlösung auf jodometrischem Wege, durch Zusammenbringen von 10 ccm von der Lösung mit 80 ccm Wasser, 3 g festem Jodkalium und 10 ccm Salpetersäure und Titrieren des freien Jodes nach einstündigem Stehen, hatte sich ergeben, dass 10 ccm $^1/_{10}$ n-Eisennitratlösung 10,21 ccm $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfat-Lösung verbrauchten, was bedeutet, dass mehr Jod in Freiheit gesetzt worden war als theoretisch möglich ist, wenn die Eisenlösung wirklich $^1/_{10}$ normal war, was auf Grund der Gewichtsanalyse angenommen werden durfte.

Diese Erscheinung gab Veranlassung, zu untersuchen, wie die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid in Gegenwart von Salpetersäure vor sich geht.

Es wurden folgende Versuchsreihen ausgeführt.

1. Die Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid in Gegenwart von Salpetersäure mit steigendem Aequivalent Salpetersäure auf ein Aequivalent Eisennitrat und ein Aequivalent Kaliumjodid bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt.

Temperatur 16—18 ° C.

$1\,Fe(NO_3)_3 + 1\,KJ + \chi\,HNO_3$.

Menge des freigewordenen Jods in Prozenten der theoretischen Menge.

χ =	
0 HNO_3	59,5
1 „	64,3
3 „	63,6
5 „	63,0
8 „	62,1
12 „	60,9
16 „	60,0
20 „	59,0
25 „	57,3
40 „	56,9

Auf **Kurventafel VI** bringt die Kurvenlinie

$1\,Fe(NO_3)_3 + 1\,KJ + \chi\,HNO_3$

dieses Verhalten graphisch zum Ausdruck.

2. Die Einwirkung von Eisennitrat auf aequivalente wachsende Mengen von Kaliumjodid und Salpetersäure bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) und gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden).

Jodbestimmung direkt.

Temperatur 16—18 ° C.

$1\ Fe(NO_3)_3 + \chi\ KJ + \chi\ HNO_3$

Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoret. Menge.

χ =			$[1\ Fe(NO_3)_3 + \chi KJ]$	$[1\ Fe(NO_3)_3 + \chi HJ]$	
1	KJ + 1 HNO_3	64,5	59,5	1 HJ	62,3
2	„ + 2 „	93,1	83,8	2 „	92,5
3	„ + 3 „	99,0	91,2	3 „	97,5
4	„ + 4 „	100,0	93,5	4 „	98,6
5	„ + 5 „	100,8	94,8	5 „	99,0
6	„ + 6 „	101,4	95,5	6 „	99,6
7	„ + 7 „	102,4	96,1	7 „	100,0
8	„ + 8 „	103,3	96,3	8 „	100,0
9	„ + 9 „	104,2	96,4	9 „	101,2
10	„ + 10 „	105,2	96,7	10 „	101,8

Auf **Kurventafel VII** bringt die Kurvenlinie

$1\ Fe(NO_3)_3 + \chi\ KJ + x\ HNO_3$

dieses Verhalten graphisch zum Ausdruck.

Es ergiebt sich aus obigen Tabellen, dass der Zusatz freier Salpetersäure zu Jodkalium die Jodabscheidung zunächst erheblich vermehrt. Die Menge des freigewordenen Jodes nimmt mit steigendem Ueberschuss an Salpetersäure ab, so dass die bei Anwendung von 16 Aeq. Säure auf 10 Aeq. Jodkalium erhaltene Jodmenge nicht höher ist als bei Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid ohne Zusatz von Salpetersäure; weiterer Zusatz von Salpetersäure lässt das freie Jod noch weiter abnehmen. Bei Einwirkung von Eisennitrat auf aequivalente wachsende Mengen von Kaliumjodid und Salpetersäure wird wie Tabelle II zeigt, mehr Jod frei, als bei Anwendung der gleichen Menge Jodkalium ohne Zusatz von Säure und mehr als bei Einwirkung von Jodwasserstoff auf Ferrinitrat.

E. Die Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumjodid ohne Eisennitrat.

$1\ KJ + \chi\ HNO_3$.

Die schon oben erwähnte Beobachtung, dass sich bei Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid in Gegenwart von Salpetersäure mehr

Jod ausschied, als es für die entsprechende Menge Eisensalz theoretisch möglich ist, gab die Veranlassung zu untersuchen, ob sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumjodid ohne Gegenwart eines Eisensalzes Jod ausscheidet.

Qualitative Versuche ergaben, dass dies in der That der Fall ist.

Um die Menge des ausgeschiedenen Jodes kennen zu lernen, wurden folgende Versuche ausgeführt:

Menge des freigewordenen Jodes bei Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumjodid ohne Eisensalz bei gleichbleibendem Volum (100 ccm) gleicher Einwirkungsdauer (48 Stunden) und wechselnden Aequivalenten Salpetersäure.

Jodbestimmung direkt.

Temperatur 17—18 ° C.

1 KJ + χ HNO_3.

χ =	Menge des freigewordenen Jodes in Prozenten der theoretischen Menge	Zunahme an freiem Jod für je 1 Mol. HNO_3 in Prozenten der theoretischen Menge
1 **HNO_3**	0,2	0,2
3 „	0,5	0,15
5 „	0,8	0,15
8 „	1,1	0,10
12 „	2,0	0,25
16 „	2,8	0,2
20 „	3,2	0,1
25 „	4,1	0,18
32 „	5,2	0,16
40 „	6,8	0,20
45 „	7,4	0,15

Die Menge des ausgeschiedenen Jodes ist demnach für ein und dieselbe Menge Jodkalium eine ziemlich konstante, also innerhalb der Grenzen dieser Versuche unabhängig von der Grösse des Ueberschusses an freier Salpetersäure.

Eine graphische Darstellung der in der Tabelle angeführten Versuchsergebnisse giebt die nachstehende **Kurventafel VIII.**

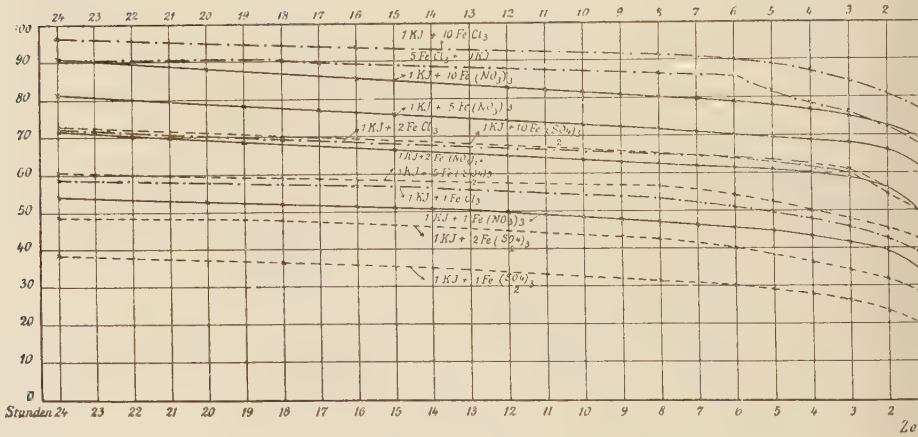
Schlussbetrachtung.

Als Hauptresultat vorstehender Untersuchung hat sich ergeben, dass Ferrinitrat in der That, wie aus theoretischen Gründen vorausgesetzt werden konnte, sehr annähernd gleich dem Eisenchlorid auf Jodide einwirkt. Freilich liegen die erhaltenen Werte eher etwas tiefer beim Nitrat als beim Chlorid, während das umgekehrte Verhältnis zu erwarten war, doch sind die beobachteten Differenzen so gering, dass sie in nebensächlichen Umständen begründet sein können. Im allgemeinen ist aber der Satz bestätigt, dass die Ferrisalze der beiden sehr nahe gleichstarken Säuren Salpetersäure und Salzsäure bei ihrer Einwirkung auf Jodide im Endzustande eine annähernd gleiche Menge Jod in Freiheit setzen, und sich was den Verlauf der Reaktion betrifft, sehr ähnlich verhalten.

Kurventafel II.

Freigewordenes Jod in P

A. Einfluss eines Ueberschusses an Eisennitrat.

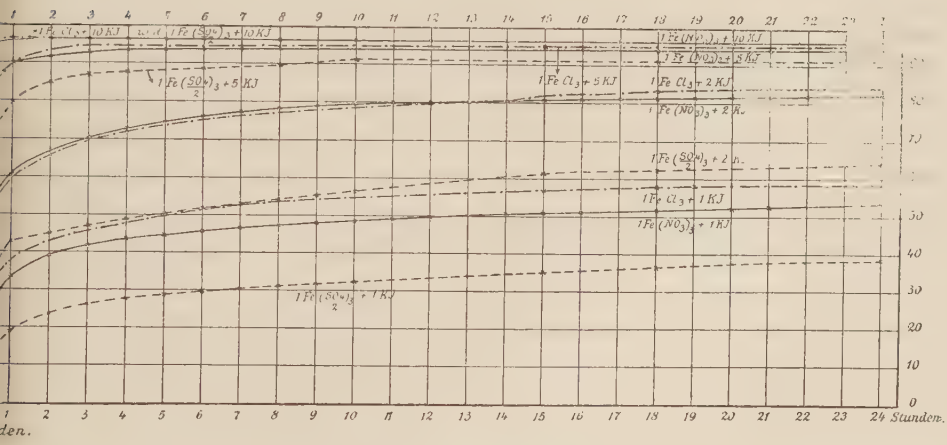


fel III.

Kurventa[illegible].

en der theoretischen Menge.

B. Einfluss eines Ueberschusses an Kalinmjodid.

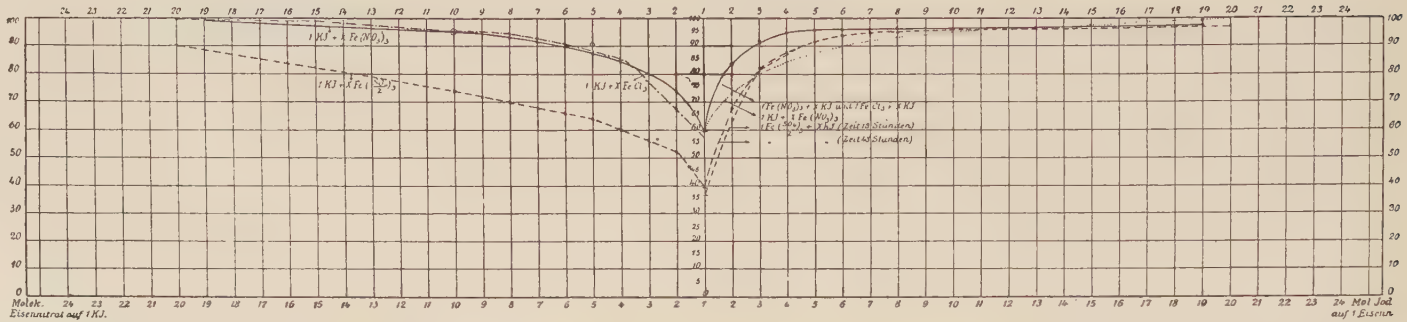


Kurventafel IV.

Endzustände der Einwirkung von Eisennitrat auf Kaliumjodid.

A. Einfluss eines Ueberschusses an Eisennitrat. B. Einfluss eines Ueberschusses an Kaliumjodid.

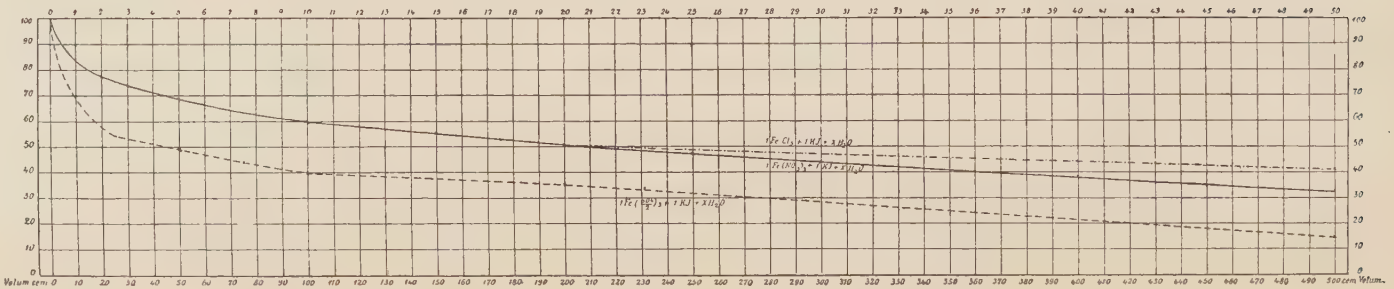
Freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge.



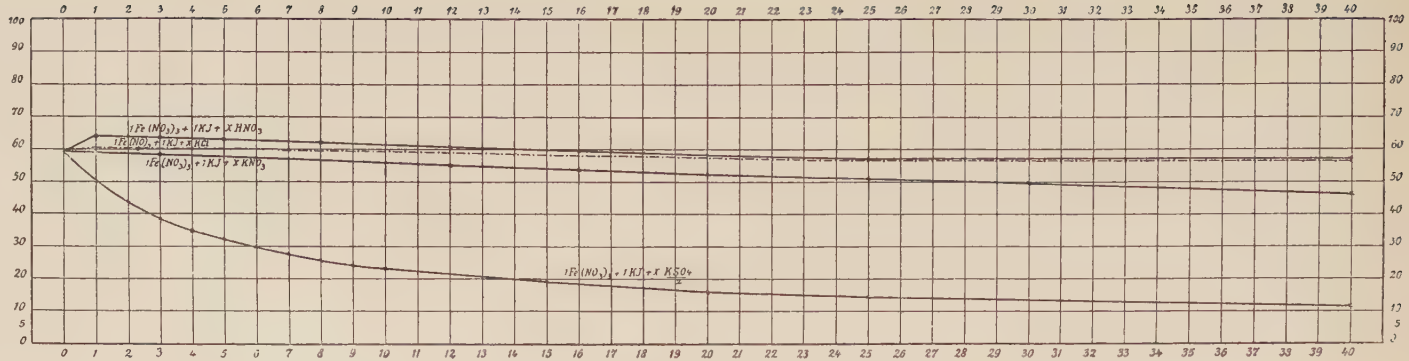
Kurventafel V.

Einfluss der Verdünnung.

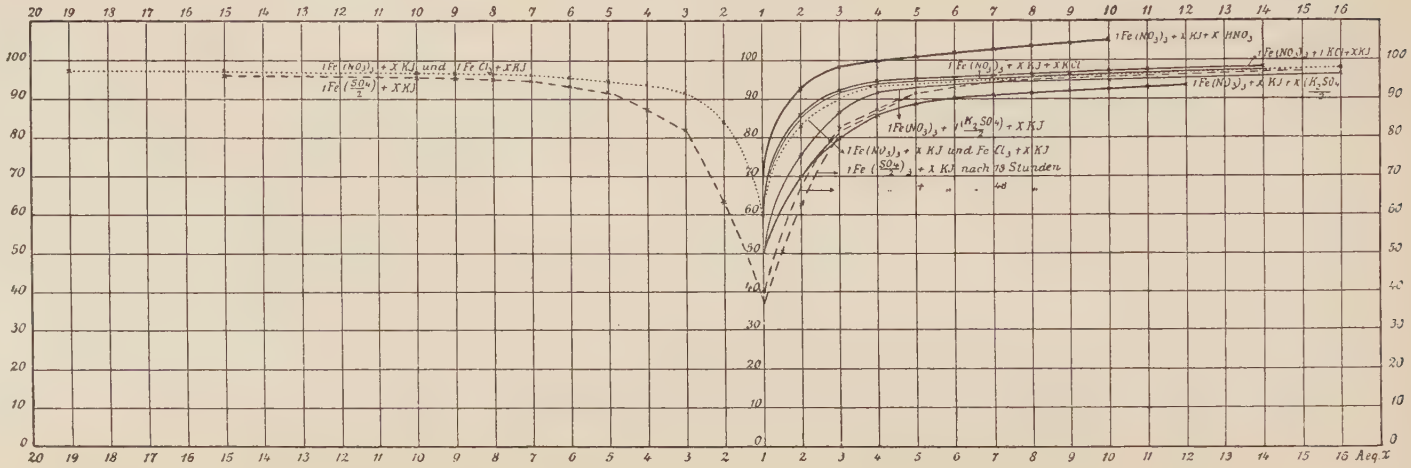
Freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge.



Kurventafel VI.

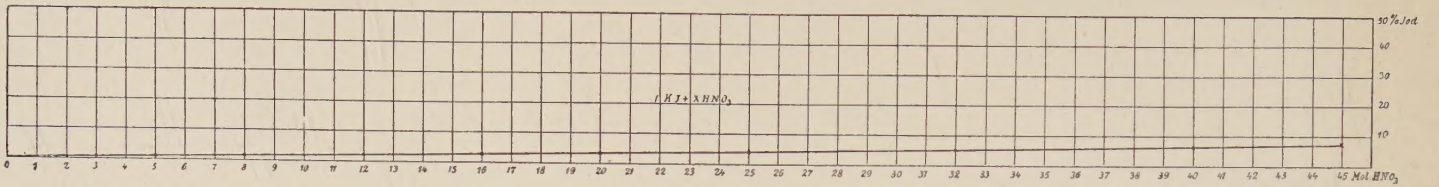


Kurventafel VII.



Kurventafel VIII.

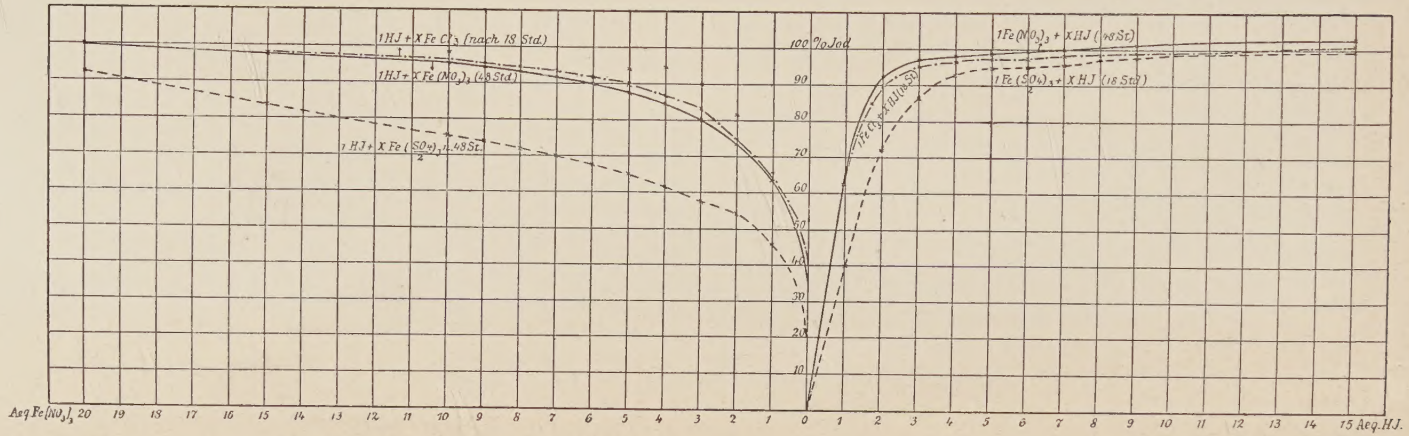
Die Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumjodid ohne Eisennitrat.



Kurventafel IX.

Endzustände der Einwirkung von Eisennitrat auf Jodwasserstoff.

A. Einfluss eines Ueberschusses an Eisennitrat.
1 HJ + xFe[NO3]3.

B. Einfluss eines Ueberschusses an Jodwasserstoff.
1 Fe[NO3]3 + xHJ.

Freigewordenes Jod in Prozenten der theoretischen Menge.